



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
Instituto de Ciencias Nucleares

**“OBTENCIÓN DE UN HIDROGEL TIPO PEINE INJERTADO EN UNA MATRIZ
POLIMÉRICA DE PE MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA PARA SU POSIBLE
APLICACIÓN EN EL ÁREA BIOMÉDICA”**

TESIS

Que para optar por el grado de:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Presenta:
Ema Gladiola Valencia May

Tutor principal:
Dra. S. Guillermina Burillo Amezcua
Instituto de ciencias Nucleares ICN-UNAM

Miembros de comité tutorial:
Dr. Emilio Bucio Carillo
Instituto de ciencias Nucleares ICN-UNAM

Dr. M. Javier Cruz Gómez
Facultad de Química FQ-UNAM



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.

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Química de Radiaciones en Macromoléculas perteneciente al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

JURADO DE TESIS

Presidente: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez (FQ-UNAM)

Primer Vocal: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua (ICN-UNAM))

Segundo Vocal: Dr. Ricardo Vera Graziano (IIM-UNAM)

Tercer Vocal: Dr. Francisco Javier Illescas Martínez (ITT-TOLUCA)

Secretaria (o): Dr. Ernesto Rivera García (IIM-UNAM)

Agradecimientos

Al programa de Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, PCEIM-UNAM, por darme esta oportunidad de preparación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada con número (CVU/Becario): 769249, durante los estudios de MAESTRIA en el programa MAESTRIA EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES-UNAM, durante la fecha 01 de agosto de 2018 hasta el 31 de julio de 2020.

Al financiamiento otorgado del proyecto DGAPA-UNAM, número IN203019 por su apoyo financiero.

Al Instituto de Ciencias Nucleares ICN-UNAM por hacer uso de sus instalaciones y al personal que ahí labora, en especial al personal de vigilancia.

A mi tutora Dra. S. Guillermina Burillo por aceptarme en su grupo de trabajo, darme la oportunidad de desarrollar un proyecto de tesis, y brindarme su asesoría, consejo, amistad y apoyo durante este camino.

Al Dr. Emilio Bucio por formar parte de los miembros de mi comité tutor, por su apoyo y supervisión en esta tesis, así también por su amistad y hacer de mi estancia en el laboratorio algo más placentero.

Al Dr. M. Javier por formar parte de mi comité tutor, por su apoyo, y amistad, así como también por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de trabajo.

Al la técnico de laboratorio, Dra. Alejandra Ortega, por las caracterizaciones de las muestras estudiadas, sus observaciones y comentarios.

Al personal de la unidad de irradiación del Gammabeam 651PT, Mtro. Benjamín Leal Acevedo, Fis. Francisco García Flores, y Fis. Javier por su apoyo en la irradiación de las muestras.

Al servicio de computo Sr. Martín Cruz por su asistencia en los programas requeridos y mantenimiento de los equipos.

A todos y cada uno de mis compañeros del laboratorio de Macromoléculas, que para no olvidar alguno me omito a mencionar, por hacer de mi estancia agradable, compartir experiencias, conocer amigos y amistades que en cada etapa me hicieron sentir como si estuviéramos en familia.

Dedicatorias

A Dios por legarme la vida y darme la fortaleza de vivir en su palabra.

*A mis padres **Guadalupe May** y **Gabriel Valencia** y a mis hermanos no los menciono a cada uno porque la lista es larga, y porque ellos saben que mis logros también son los suyos.*

A mi familia que a pesar de la distancia siempre están conmigo apoyándome incondicionalmente, por su amor y consejo, y porque me demuestran que todo se puede cuando hay una decisión y tú decides el camino de esta trayectoria llamada vida...

A mis amigas y amigos que Dios ha puesto en mi camino, en los lugares donde se encuentren siempre están conmigo en mi corazón y que a pesar de la distancia siempre me acuerdo de ellos.

A ti mi querido Dani, que estuviste ahí conmigo apoyándome en cada una de mis facetas durante el desarrollo de la tesis, y por compartir conmigo este tiempo de felicidad a tu lado.

A todos ustedes por formar parte de este trayecto en mi vida, gracias.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	2
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS E HIPÓTESIS	4
Capítulo II	5
GENERALIDADES	5
2.1 Tipos de polimerización	5
2.1.1 Polimerización por adición	5
2.1.2 Polimerización de condensación	6
2.2 Clasificación de los polímeros.....	6
2.3 Copolimerización	7
2.3.1 Tipos de copolímeros.....	7
2.4 Hidrogeles.....	10
2.5 Copolimerización por injerto.....	11
2.6 Técnicas/métodos de injerto	11
2.6.1 Injertos inducidos por métodos químicos	12
2.6.2 Injerto por polimerización viva	12
2.6.3 Injerto a través de enzimas	12
2.6.4 Injerto fotoquímico.....	12
2.6.4.1 Injerto inducido por radiación de plasma	13
2.6.5 Injerto por radiación	13
2.6.6 Injerto iónico	13
2.6.7 Injerto iniciado por microondas.....	13
2.7 Polímeros tipo peine (Comb-Like Polymers).....	14
2.8 Métodos de injerto inducidos por radiación	15
2.8.1 Método directo.....	15
2.8.2 Método de Preirradiación Oxidativa.....	18
2.8.3 Método de Preirradiación no oxidativa (Injerto iniciado por radicales atrapados).....	19
2.8.4 Formación de entrecruzamiento en cadenas poliméricas diferentes.....	20
2.9 Interacción de la radiación con materiales poliméricos	21
2.9.1 Interacción de electrones	21
2.9.2 Interacción con radiación gamma.....	21
2.9.2.1 Efecto Fotoeléctrico.....	21
2.9.2.2 Efecto Compton.....	22
2.9.2.2.1 Producción de pares	22
2.9.2.3 Formación de radicales libres	22
2.9.3 Valor G.....	23
2.10 Radiolisis del agua.....	24
2.11 Tipos y fuentes de radiación.....	26
2.12 Radiación ionizante	27
2.12.1 Radiación alfa (α).....	28
2.12.2 Radiación Beta (β)	28
2.12.3 Radiación de neutrones (N).....	28
2.12.4 Radiación de fotones de alta energía (rayos gamma [γ] y rayos-X).....	29
2.13 Fuentes de radiación	29
2.13.1 Rayos-Gamma (γ).....	31
2.14 Efecto de la radiación ionizante en polímeros	32
2.14.1 Entrecruzamiento o reticulación	33
2.14.2 Degradación.....	35
2.15 Parámetros que influyen en la irradiación de polímeros.....	36
2.15.1 Influencia en la atmosfera durante la irradiación.....	36
2.15.2 Efecto de la temperatura.....	36
2.15.3 Tasa o razón de dosis.....	36
2.15.4 Rendimiento	37
2.15.5 Atmósfera de oxígeno.....	37

2.15.6	Atmósfera inerte y vacío.....	37
2.15.7	Humedad.....	38
2.15.8	Influencia de sustancias añadidas	38
2.15.9	Efecto de los monómeros	38
2.15.10	Efecto del solvente	38
2.16	Métodos de caracterización	38
2.16.1	Análisis térmicos	39
2.16.1.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	39
2.16.1.2	Análisis termogravimétricos (TGA).....	40
2.16.2	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	41
2.16.2.1	Reflectancia total atenuada (ATR).....	42
2.16.3	Difracción de rayos X.....	43
2.16.4	Angulo de contacto.....	43
	Capítulo III.....	45
	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	45
3.1	Materiales y reactivos	45
3.2	Síntesis del nuevo sistema tipo peine [PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -DMAAm)]- <i>comb</i> -AAc	46
3.2.1	Sistema de destilación a vacío para destilar los monómeros DMAAm y AAc.....	48
3.2.2	Dosimetría.....	49
3.2.2.1	Dosimetría Fricke.....	49
3.3	Síntesis del copolímero de injerto PE- <i>g</i> -DMAAm, mediante radiación gamma	51
3.4	Formación del hidrogel PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -DMAAm) por radiación gamma	53
3.5	Injerto tipo peine de ácido acrílico (AAc) en el hidrogel de PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -DMAAm) por radiación gamma	54
3.6	Caracterización de los sistemas sintetizados.....	55
3.6.1	Determinación de hinchamiento máximo en agua de los sistemas sintetizados.....	55
3.6.2	Caracterización por cambio de dimensiones físicas.....	56
3.6.3	Caracterización del copolímero de injerto por difracción de rayos-X, (WAXD).....	57
3.6.4	Caracterización espectroscópica por (FTIR-ATR).....	57
3.6.5	Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	58
3.6.6	Caracterización térmica por análisis termogravimétrico, (TGA)	58
3.6.7	Caracterización por análisis de ángulo de contacto.....	59
3.6.8	Determinación del pH crítico del sistema tipo peine en soluciones amortiguadoras	59
	Capítulo IV	62
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
4.1	Síntesis del copolímero de injerto de poli (N, N-Dimetilacrilamida) en polietileno, PE- <i>g</i> -DMAAm, mediante radiación gamma	62
4.1.1	Mecanismo de reacción del injerto de DMAAm en PE	63
4.1.2	Efecto en la cinética de reacción del injerto de DMAAm en el PE	67
4.2	Síntesis del hidrogel de PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -DMAAm) inducida radiación gamma.....	69
4.2.1	Mecanismo de reacción del entrecruzamiento de PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -DMAAm) por radiación gamma	69
4.2.2	Efecto de la dosis de radiación en el entrecruzamiento PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -DMAAm)	73
4.3	Síntesis del material tipo peine [PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -DMAAm)- <i>comb</i> -AAc].....	74
4.3.1	Mecanismo de reacción de AAc sobre PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -DMAAm).....	74
4.3.2	Efecto en la cinética de reacción en el sistema tipo peine PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -PDMAAm)- <i>comb</i> -AAc	78
4.3.3	Efecto de la concentración en el sistema tipo peine PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -PDMAAm)- <i>comb</i> -AAc.....	80
4.3.4	Efecto de la dosis de radiación en el sistema tipo peine PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -PDMAAm)- <i>comb</i> -AAc	81
4.3.5	Hinchamiento máximo en agua de los sistemas sintetizados	83
4.3.6	pH crítico del sistema tipo [(PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -PDMAAm)]- <i>comb</i> -AAc	85
4.4	Caracterización del material tipo peine [PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -DMAAm)- <i>comb</i> -AAc]	87
4.4.1	Caracterización de las películas PE- <i>g</i> -DMAAm y PE- <i>g</i> -(<i>net</i> -DMAAm)- <i>comb</i> -AAc por medio del cambio en sus dimensiones físicas	87
4.4.2	Análisis de espectroscopía de infrarrojo FTIR de los diferentes sistemas.	91
4.4.3	Difracción de rayos X del polímero PE, y el injerto PE- <i>g</i> -(DMAAm)	94
4.4.4	Análisis de ángulo de contacto de los diferentes sistemas	97
4.5.5	Determinación de la estabilidad térmica de los diferentes sistemas por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	98

4.5.6 Determinación de la estabilidad térmica de los diferentes sistemas por análisis termogravimétrico, TGA	
101	
Capítulo V	104
CONCLUSIONES.....	104
Referencia bibliográfica	106
ANEXO A.....	109
A1. Dosimetría Fricke	109
Anexo B.....	111
Propiedades Físicas y Químicas de los Reactivos y Solventes.....	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1.1.1. Polimerización de polietileno por radicales libres.....	5
Fig. 2.3.1.1. Modos básicos de unir dos o más polímeros.	10
Fig. 2.8.1.1. Reacciones esperadas que ocurren bajo la irradiación de un monómero de vinilo a diferentes niveles de dosis.	16
Fig. 2.8.1.2. Esquema representativo de método de irradiación directo.	17
Fig. 2.8.2.1. . Método de preirradiación oxidativa, caso 1.....	18
Fig. 2.8.2.2. Método de preirradiación oxidativa, caso 2.....	19
Fig. 2.8.4.1. Formación de entrecruzamiento en cadenas poliméricas diferentes.	20
Fig. 2.10.1. Reacciones principales que ocurren durante las tres etapas de la radiólisis del agua.	25
Fig. 2.11.1. . Distinción entre radiaciones ionizantes y no ionizantes en función de la longitud de onda.	27
Fig. 2.12.1. Poder de penetración de diferentes tipos de radiaciones ionizantes.	27
Fig. 2.12.1.1. Formación de partículas alfa, partículas beta, neutrones y rayos gamma de alta energía a partir del núcleo.....	28
Fig. 2.13.1. Ionización y excitación.	30
Fig. 2.13.2. Simulación de Monte Carlo de pistas de 100 electrones con 300 keV de energía inyectada en agua, calculada con el código EGS4.	30
Fig. 2.13.1.1. Desintegración radiactiva de ⁶⁰ Co.	32
Fig. 2.14.1.1. Mecanismo de reacción en la química de radiaciones del polímero (P).	34
Fig. 2.14.1.2. Efecto de radiación sobre el polímero.....	34
Fig. 2.14.1.3. Efecto de radiación en un polímero.....	35
Fig. 2.16.1.1.1. Termograma DCS ilustrativo.	40
Figura 2.16.1.2.1. Termograma TGA para un polímero de vinilo típico.	41
Fig. 2.16.2.1. Movimientos simétricos y asimétricos de estiramiento y flexión en enlaces químicos.	42
Fig. 2.16.2.1.1. Mecanismo del análisis IR por reflectancia total atenuada.	43
Fig. 2.16.4.1. Ilustración de ángulos de contacto estáticos en una superficie hidrofóbica e hidrofílica.	44
Fig. 3.2.1. Esquema general del sistema final obtenido de [PE-g-(net-DMAAm)-comb-AAc].....	46
Fig. 3.2.2. Esquema de síntesis [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc.	47
Fig. 3.2.1.1. Sistema de destilación a vacío de los monómeros (DMAAm/AAc).	48
Fig. 3.2.2.1.1. Diagrama de posiciones en el irradiador de Gammabeam 65IPT.	49
Fig. 3.3.1. Esquema general del procedimiento experimental, paso I.	52
Fig. 3.4.1. Esquema general del procedimiento experimental, paso II.....	53
Fig. 3.5.1. Esquema general del procedimiento experimental, paso III.	55
Fig.- 4.1.1. Representación del sistema injertado PE-g-DMAAm.	62
Fig.- 4.1.1.1. Mecanismo de formación de peróxidos sobre PE.	63
Fig.- 4.1.1.2. Mecanismo de iniciación de la polimerización de la DMAAm sobre el PE.....	64
Fig.- 4.1.1.3. Mecanismo de propagación de la polimerización de la DMAAm sobre el PE.....	64
Fig.- 4.1.1.4. Mecanismo de terminación de la polimerización de la DMAAm sobre el PE.....	65
Fig.- 4.1.1.5. Representación esquematizada del copolímero de injerto PE-g-DMAAm.....	67
Fig.- 4.1.2.1. Injerto de DMAAm en las películas de PE en función del tiempo de reacción, irradiada en aire a I=7.75 kGy/h, D=10kGy, en solución del monómero de DMAAm/H ₂ O a una concentración. (10:90) % V/V y temperatura de reacción T= 60 °C.	68
Fig.- 4.2.1. Representación esquematizada del hidrogel PE-g-(net-DMAAm).	69
Fig.- 4.2.1.1. Generación de radicales derivados de PDMAAm por extracción del hidrógeno.	70
Fig.- 4.2.1.2. Reacción de entrecruzamiento de los radicales derivados de PDMAAm.....	71
Fig.- 4.2.1.3. Representación idealizada en dos dimensiones de un posible arreglo de la estructura del hidrogel de PDMAAm injertado en PE y en PE-g-(net-DMAAm). La uniones R, R', R'', R''', R'''' representan cadenas de PDMAAm. Las terminaciones de las cadenas no se muestran.	72
Fig.- 4.2.2.1. Comportamiento del porcentaje de hinchamiento como función del tiempo a diferentes dosis kGy de entrecruzamiento PE-g-(net-DMAAm).	73
Fig.- 4.3.1. Representación esquematizada del sistema tipo peine [PE-g-(net-DMAAm)-comb-AAc].....	74

Fig.- 4.3.1.1. Mecanismo de reacción de peróxidos sobre PE-g-(net-DMAAm).	74
Fig.- 4.3.1.2. Mecanismo de iniciación de AAc sobre PE-g-(net-DMAAm).	75
Fig.- 4.3.1.3. Mecanismo de propagación de AAc en PE-g-(net-DMAAm).	76
Fig.- 4.3.1.4. Mecanismo de terminación de AAc en PE-g-(net-DMAAm).	77
Fig.- 4.3.1.5. Fragmento idealizado de un posible arreglo de la estructura del sistema [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc. Las terminaciones de las cadenas de PDMAAm no se muestran, ni la del sistema entrecruzado de PDMAAm injertado en PE.	78
Fig.- 4.3.2.1. Efecto de la cinética de reacción en el sistema tipo peine PE-g-(net-PDMAAm)-comb-AAc.	79
Fig.- 4.3.3.1. Gráfica correspondiente a valores de concentración de AAc en agua.	81
Fig.- 4.3.4.1. . Efecto de la dosis de radiación en el sistema tipo peine PE-g-(net-PDMAAm)-comb-AAc.	82
Fig.- 4.3.5.1. Comportamiento del porcentaje de hinchamiento del copolímero de injerto PE-g-DMAAm a 10kGy.	83
Fig.- 4.3.5.2. Comportamiento del porcentaje de hinchamiento del sistema PE-g-(net-DMAAm)-comb-AAc, en función del tiempo, a diferentes % de injerto del AAc.	84
Fig.- 4.3.5.3. Comportamiento del porcentaje de hinchamiento de los tres sistemas en función del tiempo, a diferentes porcentajes de injerto del AAc.	85
Fig.- 4.3.6.1. . Hinchamiento del hidrogel [(PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc en función del pH de la solución T=25.0±0.2 °C.	86
Fig.- 4.4.1.1. Cambio de dimensiones del material injertado PE-g-DMAAm.	87
Fig.- 4.4.1.2. Cambio de área promedio en función del injerto promedio de DMAAm en el copolímero de injerto PE-g- DMAAm.	88
Fig.- 4.4.1.3. Cambios de dimensiones del hidrogel tipo peine PE-g-(net-PDMAAm)-comb-AAc; a injertos de 0, 35,60,90 y 200% respectivamente.	89
Fig.- 4.4.1.4. Cambio de área promedio en función del injerto de AAc en el hidrogel entrecruzado PE-g-(net-DMAAm).	90
Fig.- 4.4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo FTIR de PE, DMAAm, PE-g-DMAAm (22%).	92
Fig.- 4.4.2.2. Espectroscopía de infrarrojo FTIR de, PE-g-(net-DMAAm (22%)), PAAc, [PE-g-(net- DMAAm) (30.45%)-comb-AAc (28.62%)].	93
Fig.- 4.4.2.3. Comparación de los espectros A) PE puro, B) el entrecruzado de PE-g-(net-DMAAm) (22.98%) a 5 kGy, y C) la película de hidrogel tipo peine, [PE-g-(net- DMAAm) (30.45%)-comb-AAc (28.62%)].	93
Fig.- 4.4.3.1. Difractograma del polímero PE (A) y el copolímero de injerto PE-g-DMAAm (41.1%) (B).	94
Fig.- 4.4.3.2. Celdas unitarias del LDPE (no primitivas) desde diferentes ángulos de visión: (a) celda unitaria completa. (b) Vista superior. (c) Vista frontal [38].	96
Fig.- 4.5.5.1. PE, PE-g-DMAAm, de PE-g-(net-PDMAAm) y de [PE-g-(net-PDMAAm)]-comb-AAc.	99
Fig.- 4.5.6.1. Termograma del PE, PE-g-DMAAm, PE-g-(net-DMAAm) y de [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc.	102

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.3.1.1. Alguna terminología de copolímero [1,16].</i>	7
<i>Tabla 2.10.1. Rendimientos radiolíticos (en $\mu\text{mol J}^{-1}$) obtenidos en función del tipo de radiación y el pH. La radiación gamma y los electrones acelerados tienen un valor LET de 0.2–0.3 keV μm^{-1}, mientras que en el caso de partículas alfa de 5.3 MeV (^{210}Po) el valor LET es 140 keV μm^{-1} [2].</i>	26
<i>Tabla. 3.6.8.1. Valores de las soluciones I, II, y los respectivos pH.</i>	60
<i>Tabla. 4.3.3-1. Resultados obtenidos en el injerto de AAc en el hidrogel variando la concentración.</i>	80
<i>Tabla. 4.3.4-1. Resultados obtenidos en el injerto de AAc en el hidrogel PE-g-(net-PDMAAm) a diferentes dosis.</i>	82
<i>Tabla. 4.5.1-1. Medidas del área promedio de las muestras de copolímero de injerto, PE-g-DMAAm, obtenidas por el método preirradiación oxidativa; I= 7.75 kGy/h, D= 10kGy. Injertadas con DMAAm a T=60 °C, concentración 10 %.</i>	88
<i>Tabla. 4.5.1-2. Medidas del área promedio de las muestras del sistema tipo peine PE-g-(net-PDMAAm)-comb-AAc, obtenidas por el método de preirradiación oxidativa; I = 7.75 kGy/h, D = (6 kGy. Injertadas con AAc a T=60 °C.</i>	90
<i>Tabla. 4.5.3-1. Datos del espectro de rayos-X de la película de polietileno.</i>	95
<i>Tabla. 4.5.3-2. Datos del espectro de rayos-X de la película de injerto PE-g-(DMAAm).</i>	95
<i>Tabla. 4.5.4-1. Comportamiento de los ángulos de contacto de cada sistema.</i>	97
<i>Tabla. 4.5.4-2. Comportamientos de los ángulos en diferentes porcentos de injerto de AAc.</i>	98
<i>Tabla. 4.5.5-1. Resultados del análisis térmico por DSC. Tg, Tm, ΔH_{exp} y Xc (%).</i>	101
<i>Tabla. 4.5.6-1. Datos de los polímeros que forman el hidrogel tipo peine, [PE-g-(net-PDMAAm)]-comb-AAc.</i>	102

ABREVIATURA

AAc: Ácido Acrílico

Ci: Curio, es una unidad de actividad radiactiva

DMAAm: N, N-Dimetilacrilamida

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

EM: Electromagnético

ELF: Frecuencia extremadamente baja

FTIR-ATR: Espectroscopía infrarroja-reflexión total atenuada

Gy: Gray

Hz: Hertz

IR: Infrarrojo

IPN: redes de polímeros interpenetrantes

Js: Joule por segundos

KeV: Kilo-Electronvoltio. Su valor es $1.602\ 176\ 634 \times 10^{-19}\ \text{J}^1$

kGy: Kilo Gray

LDPE: Polietileno de baja densidad

LET: Transferencia lineal de energía

Mers: son grandes moléculas - macromoléculas - compuestas por la unión de moléculas más pequeñas denominadas "monómeros", "muchas partes".

Milicurio (MCi) = $10^{-3}\ \text{Ci}$

MBAm o MBAA: N, N' -metilenbisacrilamida

mc^2 : equivalencia entre la masa y la energía

NIR: Radiación no ionizante

Nm: Nanómetros

PAAc: Poli (ácido acrílico)

PDMAAm: Polidimetilacrilamida

PE: Polietileno

pH: medida de acidez o alcalinidad de una disolución

PNIPAAm: poli (N-isopropilacrilamida)

PSA: Persulfato de amonio

PP: Polipropileno

RF: Radio Frecuencia

RMN: Resonancia magnética nuclear

ROP: Polimerizaciones de apertura de anillo

SEM: Microscopia electrónica de barrido

TGA: Análisis termogravimétrico

TEMED: N, N, N', N'-Tetrametiletilendiamina

UV: Ultravioleta

WADX: Difracción de rayos-X

μw : Microondas

4VP: 4-Vinil-piridina

RESUMEN

El presente trabajo muestra la síntesis de un nuevo sistema polimérico modificado, donde se utiliza radiación gamma. Se preparó el sistema utilizando una matriz de polietileno (PE). Primero, se obtuvo el sistema tipo peine [PE-*g*-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc), donde se sintetizó el injerto de polietileno con N,N dimetilacrilamida (DMAAm), utilizando radiación gamma, en diferentes condiciones de síntesis que implican dosis absorbida, solventes y concentración. Posteriormente, se obtuvo una red de hidrogel reticulada de DMAAm sobre una superficie de película de PE y consecutivamente se modificó con ácido acrílico (AAc) para formar un injerto de tipo peine [PE-*g*-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc).

Para evaluar el efecto de la reacción de injerto en la hidrofiliidad, se realizaron estudios de hinchamiento y determinación de ángulo de contacto. Se caracterizaron los diferentes materiales (PE-*g*-NDMAAm, PE-*g*-(*net*-DMAAm), [PE-*g*-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc). Para el material modificado con AAc, se determinó el pH crítico.

Los materiales se caracterizaron por Rayos-X (WADX), estructura química (FTIR-ATR), análisis térmico (DSC), descomposición térmica (TGA), y morfología (SEM), RMN.

Las películas modificadas resultantes se podrán probar para la retención de iones pesados para el tratamiento del agua y/o como sistemas de administración de fármacos, debido a que tienen características afines como la hidrofiliidad, tiene una velocidad de respuesta al hinchamiento de 20 min en el injerto y, presentan sensibilidad al pH, entre otros.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, los polímeros son uno de los materiales más versátiles utilizados para aplicaciones biomédicas (Muñoz-Muñoz et al., 2009). Con el fin de cumplir con los criterios para la aplicación multipropósito, los polímeros generalmente tienen diferentes composiciones químicas y naturaleza física, ofrecen diferentes propiedades a niveles macro, micro, y moleculares. Los hidrogeles son un tipo de materiales poliméricos comúnmente utilizados en la industria de (López Usma, 2017) la salud, estos se caracterizan por absorber agua y otros fluidos debido a la presencia de grupos funcionales hidrofílicos como OH, COOH, CONH, entre otros (Tinoco et al., 2018). Se obtienen por diferentes métodos utilizando polimerización simultánea con agentes de reticulación para obtener redes 3D; por ejemplo, se pueden sintetizar por condensación, radicales libres o reacciones de adición (Chai et al., 2017). Los iniciadores químicos o físicos se utilizan para desencadenar la reacción de polimerización, como es el caso de la radiación ionizante (Afroz et al., 2019). Este juega un papel importante que conduce a la formación de intermediarios muy reactivos, ya sean radicales libres, iones o moléculas excitadas. Todos estos intermediarios dan como resultado cambios fundamentales en la estructura química y, como consecuencia, en las propiedades de los materiales obtenidos. Es una herramienta muy útil para modificar materiales poliméricos, ya que pueden iniciar reacciones a cualquier temperatura y en cualquier estado, una de las cualidades que presenta es, que no es necesario el uso de iniciadores químicos, por lo que el producto obtenido se encuentra libre de residuos del iniciador.

Los hidrogeles son principalmente monómeros de grupos carboxilos (Ej.: ácidos acrílico y metacrílicos), grupos epoxi (Ej.: de monómeros tales como glicidil metacrilato). Usualmente son utilizados para mejorar la resistencia química, la dureza de la película, y la resistencia al calor y a la abrasión. Derivados de acrilamida (Ej.: N-Metilolacrilamida, N,N-Dimetilacrilamida). Este tipo de monómeros es usualmente utilizado en proporciones de 1 a 7%, Cloruros, grupos isocianato, grupos amino y grupos sulfonato, entre otros.

Debido a las propiedades que estos materiales presentan al ser modificados con otros polímeros se ha encontrado en estudios realizados por (Lazo & Burillo, 2010) quienes presentaron un sistema tipo peine (*net-AAc*)-*g*-4VP injertado en películas PP, su caracterización y sus complejos con iones de cobre (II) en medio acuoso ácido, donde obtuvieron resultado muy razonables en la absorción de metales, así también Franklin Muñoz-Muñoz *et al.*, quienes sintetizaron una red de polímeros IPN secuenciales hecha de dos polímeros "inteligentes", PAAc y PNIPAAm, en PP con el objetivo de desarrollar recubrimientos con retención de fármacos para dispositivos médicos, usando radiación gamma. Las películas sintetizadas cargadas con fármacos mantuvieron el suministro durante varias horas a pH 7,4 y proporcionaron valores de velocidad de liberación adecuados para matar las bacterias que intentaban adherirse a la superficie de las películas.

Con lo anterior este trabajo de investigación se basa principalmente en la síntesis de nuevos sistemas poliméricos mediante el uso de la radiación ionizante, se presenta una nueva estrategia para modificar una superficie de PE con un sistema tipo peine de PDMAAm y PAAc para su posible aplicación en la retención de iones pesados en aguas contaminadas y para aplicaciones en ingeniería de tejidos.

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

OBJETIVO GENERAL:

Sintetizar y caracterizar un hidrogel tipo peine de poli (ácido acrílico (PAAc) y de N, N-Dimetilacrilamida (DMAAm) en polietileno (PE) mediante radiación ionizante para su posible uso en el área biomédica.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Encontrar las condiciones óptimas de síntesis del copolímero de injerto de DMAAm en PE (PE-*g*-NDMAAm), el entrecruzamiento para formar el hidrogel correspondiente de PE-*g*-(*net*-DMAAm), y el sistema tipo peine [PE-*g*-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc.
- Estudiar las condiciones óptimas de síntesis para el copolímero de injerto, el hidrogel y sistema tipo peine en cuanto a su cinética de tiempo de reacción, intensidad, dosis absorbida y concentración molar de ambos monómeros.
- Realizar pruebas de hinchamiento para los diferentes porcentajes de injerto para cada sistema de PE-*g*-NDMAAm, PE-*g*-(*net*-DMAAm), [PE-*g*-(*net*-PDMAAm)]-*comb*-AAc].
- Realizar pruebas de pH crítico para los diferentes porcentajes de injerto del hidrogel [PE-*g*-(*net*-PDMAAm)]-*comb*-AAc].
- Realizar la caracterización de los diferentes sistemas obtenidos mediante las siguientes técnicas: Rayos-X (WADX), estructura química (FTIR-ATR), análisis térmico (DSC), descomposición térmica (TGA), y morfología (SEM).
- Realizar pruebas de hidrofiliidad mediante ángulo de contacto.

HIPÓTESIS

Si se sintetiza un hidrogel tipo peine de N-dimetilacrilamida y ácido acrílico, injertado en un polímero (el polietileno) mediante radiación gamma. Se obtendrá un material capaz de absorber moléculas iónicas como fármacos y metales pesados para posibles aplicaciones en para su posible aplicación en la retención de iones pesados en aguas contaminadas y para su aplicación en ingeniería de tejidos.

Capítulo II GENERALIDADES

A continuación se describen los fundamentos teóricos que sustentan la investigación experimental de esta tesis.

2.1 Tipos de polimerización

Durante el desarrollo de la ciencia de los polímeros, se han utilizado dos tipos de clasificaciones. Una clasificación se basa en la *estructura del polímero* y divide los polímeros en polímeros de condensación y adición. La otra se basa en el *mecanismo de polimerización* y divide las polimerizaciones en polimerizaciones por pasos y en cadena. La confusión surge porque las dos clasificaciones a menudo se usan indistintamente sin pensarlo detenidamente. Los términos condensación y en pasos a menudo se usan como sinónimos, al igual que los términos adición y en cadena. Aunque estos términos a menudo se pueden usar como sinónimos porque la mayoría de los polímeros de condensación se producen por polimerizaciones por etapas y la mayoría de los polímeros de adición se producen por polimerizaciones en cadena, este no es siempre el caso. La clasificación de condensación-adición se basa en la *composición o estructura* de los polímeros. La clasificación pasos-cadena se basa en los *mecanismos de los procesos* de polimerización (Odian, 2004).

Odian lo define como materiales que pueden asignarse a uno de dos grupos en función de sus características de procesamiento o el tipo de mecanismo de polimerización (Odian, 2004). Se puede hacer una clasificación más específica sobre la base de la estructura del polímero. Tales agrupaciones son útiles porque facilitan la discusión de las propiedades (Fried, 2014).

2.1.1 Polimerización por adición

Los polímeros de adición se sintetizan mediante la adición de monómeros insaturados a la cadena de crecimiento. La síntesis de polietileno a partir de etileno está representada formalmente por figura 2.1.1.1.

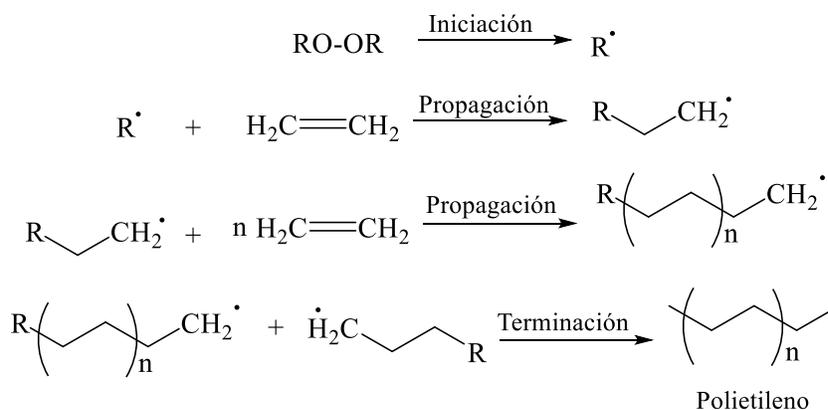


Fig. 2.1.1.1. Polimerización de polietileno por radicales libres.

El polietileno se produce polimerizando etileno bajo altas presiones en presencia de radicales libres, o bajo presiones bajas a medias usando catalizadores. El proceso de alta presión por radicales libres

se utiliza principalmente para la producción de LDPE, utilizando oxígeno o peróxidos como catalizadores. El polietileno lineal de baja densidad LDPE es un polímero lineal con un número significativo de ramificaciones de cadena corta. Este polímero se obtiene mediante la copolimerización de etileno con alfa-olefinas de mayor peso molecular como butano, hexano y octano. (Anis et al., 2018).

2.1.2 Polimerización de condensación

Los polímeros de condensación tienen principalmente fuerzas de atracción relativamente fuertes, enlaces secundarios, entre y dentro de las cadenas de polímeros. Debido a estas fuertes atracciones de unión secundaria, estos polímeros son típicamente fuertes y requieren relativamente mucha fuerza para agrandarlos. Muchos de ellos se sintetizan para que haya una buena simetría que permita que las cadenas se junten más estrechamente, mejorando aún más la magnitud de la unión secundaria y aumentando la transición vítrea de los materiales. Como la mayoría de los polímeros de condensación se forman a partir de una cinética gradual. Aun así, algunos de estos polímeros pueden sintetizarse empleando polimerizaciones de apertura de anillo (ROP) que emplean el proceso de polimerización en cadena para la síntesis en lugar del proceso gradual para la formación.

Los polímeros de condensación incluyen la mayoría de los materiales sintéticos fabricados en todo el mundo y utilizados como plásticos y fibras de alta resistencia y/o alta tenacidad (por ejemplo, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, etc.), así como casi todas las resinas duras (poliésteres insaturados, resinas epoxi, resinas de urea, melamina y fenol-formaldehído, etc.), que cubren una amplia gama de aplicaciones. (Parodi & Russo, 1989).

2.2 Clasificación de los polímeros

Al hablar de los polímeros como un tema especial, estamos categorizando los materiales moleculares como polímeros de bajo peso molecular o de alto peso molecular. Dentro del campo de los polímeros, se ha encontrado que varias clasificaciones son útiles, las cuales se basan en los siguientes aspectos:

a) Estructura molecular

Podemos preguntar, por ejemplo, si la molécula de polímero es lineal o ramificada; o si se compone de unidades monoméricas idénticas (homopolímero) o una mezcla de dos o más unidades monoméricas (copolímero, terpolímero). Las moléculas de polímero pueden existir como moléculas individuales separadas o pueden estar unidas covalentemente a una red macroscópica.

b) Estado físico

El polímero puede estar en estado fundido con una viscosidad característica de un líquido o la elasticidad asociada con un material gomoso. También puede estar en un estado sólido que puede tener una estructura vítrea amorfa o una estructura cristalina parcialmente ordenada. Estas distinciones dependen de la temperatura, el peso molecular y la estructura química del polímero.

c) Estructura química

La composición elemental de un polímero, los grupos químicos presentes (éter, éster, hidroxilo), o la forma de síntesis (propagación de la cadena, transesterificación, apertura del anillo) pueden usarse como un medio para clasificar los polímeros.

d) Respuesta al ambiente

En la industria del plástico, un factor importante en el uso económico y en la estabilidad del uso final de un producto es el comportamiento del material a altas temperaturas. El término termoplástico se aplica a materiales que se ablandan y fluyen en respuesta a la aplicación de presión y calor. La temperatura límite superior en uso a menudo es considerablemente más alta que la temperatura de moldeo. Una vez más, la estabilidad química se convierte en un factor limitante. Se pueden aplicar otras clasificaciones a la respuesta de polímeros en contacto con líquidos y gases para aplicaciones en pinturas, envases de alimentos, botellas o tanques de gasolina para automóviles.

e) Uso final

Dentro de una industria, o dentro de algún otro grupo, puede haber una diferencia importante en el procesamiento o el comportamiento de uso final. Las diversas industrias que consumen polímeros tienden a pensar en un nuevo material como un adhesivo, una fibra, un caucho, un plástico o un recubrimiento, aunque el material puede ser adaptable a todas estas aplicaciones.

2.3 Copolimerización

Los copolímeros son polímeros compuestos de dos o más monómeros diferente (McCrum et al., 1997). Cuando hay tres unidades repetitivas químicamente diferentes, el polímero resultante se denomina terpolímero. Comercialmente, los copolímeros más importantes se derivan de monómeros de vinilo tales como estireno, etileno, acrilonitrilo y cloruro de vinilo (O dian, 2004). La copolimerización permite la síntesis de un número casi ilimitado de productos diferentes por variaciones en la naturaleza y cantidades relativas de las dos unidades de monómero en el producto del copolímero (Sperling, 2006).

2.3.1 Tipos de copolímeros

Muchos tipos de polímeros contienen dos tipos de meros. Estos se pueden combinar de varias maneras para obtener materiales interesantes y, a menudo, muy útiles. Parte de la nomenclatura básica de copolímeros se presenta en la Tabla 2.3.1.1. Si se consideran tres meros, A, B y C, algunos de los posibles copolímeros también se mencionan en la Tabla. Los conectivos en la nomenclatura de copolímeros se definen a continuación.

Tabla 2.3.1.1. Alguna terminología de copolímero [1,16].

Tipo	Conectivo	Ejemplo
Secuencias cortas		
Sin especificar	-co-	poli (A-co-B)
Estadístico	-stat-	poli (A-stat-B)
Aleatorio	-ran-	poli (A-ran-B)
Alterno	-alt-	poli (A-alt-B)
Periódico	-per-	poli (A-per-B-per-C)

Secuencias Largas		
Bloque	-block-	poli A-block-poli B
Injerto	-graft-	poli A-graft-poli B
Estrella	-star-	star-poli A
Mezcla	-blend-	poli A-blend-poli B
Bloque de estrellas	-star- . . . -block-	star-poli A-block-poli B
Peine	-comb-	poli A-comb-poli B
Complejo	-compl-	poli A-compl-poli B
Cíclico	-cyclo-	cyclo-poli A-graft-poli B
Ramificado	-branch-	branch-poli (A-stat-B)
Redes		
Reticulado	-net-	net-poli A
Interpenetrante	-ipn-	(net-poli A)-ipn-[net-poli (B)]
Semi-interpenetrantes	-sipn-	(net-poli A)-sipn-poli A
AB-reticulado	-net-	poli A-net-poli B

a) Copolímeros no especificados

Una disposición de secuencia no especificada de diferentes unidades monoméricas en un polímero está representada por



b) Copolímeros estadísticos

Los copolímeros estadísticos son copolímeros en los que la distribución secuencial de las unidades monoméricas obedece a leyes estadísticas conocidas. El término *-stat-* abarca una gran proporción de esos copolímeros que se preparan por polimerización simultánea de dos o más monómeros en mezcla. Por lo tanto, el término *-stat-* ahora se prefiere sobre *-co-* para la mayoría de los usos. La disposición de mers en un copolímero estadístico de A y B podría aparecer de la siguiente manera:



c) Copolímero al azar

Un copolímero aleatorio es un copolímero estadístico en el que la probabilidad de encontrar una unidad monomérica dada en cualquier sitio de la cadena es independiente de la naturaleza de las unidades vecinas en esa posición. Dicho matemáticamente, la probabilidad de encontrar una secuencia. . .A B C... de unidades monoméricas A, B, C, . . . , P (. .ABC...) es

$$P(\dots ABC\dots) = P(A).P(B). P(C)\dots = \prod_i P(i), i=A, B, C\dots$$

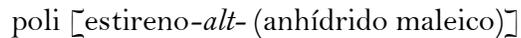
donde P (A), P (B), P (C), y así sucesivamente, son las probabilidades incondicionales de la aparición de varias unidades monoméricas.

d) Copolímero Alternado

En la discusión anterior, se asumieron varios grados de aleatoriedad. Un copolímero alterno es todo lo contrario, que comprende dos especies de unidades monoméricas distribuidas en secuencia alterna:



La copolimerización alterna se debe a que A o B no pueden agregarse a sí mismos, o la velocidad de adición del otro monómero es mucho más rápida que la adición de sí mismo. Un ejemplo importante de un copolímero alterno es:

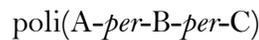


e) *Copolímeros Periódicos*

El copolímero alterno es el caso más simple de un copolímero periódico. Por tres mers,



la estructura está indicada por



f) *Copolímeros Multicomponente*

Los copolímeros estadísticos, aleatorios y alternos anteriores describen longitudes de secuencia de uno, dos, tres o, como máximo, varios mers. Estas estructuras han sido denominadas "aleaciones poliméricas" o "mezclas poliméricas", pero el término "polímeros multicomponentes" se utiliza para describir a los materiales:

g) *Copolímero de bloque*

Un copolímero de bloques contiene una disposición lineal de bloques, un bloque se define como una porción de una molécula de polímero en la que las unidades monoméricas tienen al menos una característica constitucional o de configuración ausente de las porciones adyacentes. Se puede escribir un copolímero de bloques de A y B.



Teniendo en cuenta que los bloques están vinculados de extremo a extremo. Dado que los bloques individuales suelen ser lo suficientemente largos como para ser considerados polímeros por derecho propio, el polímero se llama:



h) *Copolímero de injerto*

La principal diferencia entre los copolímeros de bloque e injerto es la posición del segundo tipo de unidad. Por lo tanto, la información que se aplica a los copolímeros de bloque a menudo se puede aplicar a los copolímeros de injerto. Por lo tanto, los dominios donde se produce la reticulación física a través de la cristalización pueden ocurrir en componentes de bloque o dentro de copolímeros de injerto donde se produce la simetría necesaria. El copolímero de injerto más utilizado es el copolímero de poliéster insaturado con estireno. Este copolímero, que generalmente está reforzado con fibra de vidrio, se prepara mediante la polimerización en cadena de radicales libres de una solución de estireno de un poliéster insaturado. Los copolímeros de injerto de acrilamida, ácido acrílico y celulosa o almidón se usan como absorbentes de agua y en sistemas mejorados de recuperación de aceite (Carraher, 2017).

Un copolímero de injerto comprende una especie de cadena principal, poli A, y una especie de cadena lateral, poli B. Las cadenas laterales comprenden unidades de mer que difieren de las que comprenden

la cadena principal. Si los dos meros son iguales, se dice que el polímero está ramificado. El nombre de un copolímero de injerto de A y B está escrito en orden:

poli A-graft-B

En la figura 2.3.1.1. Se identifican seis modos básicos de unir dos o más polímeros.

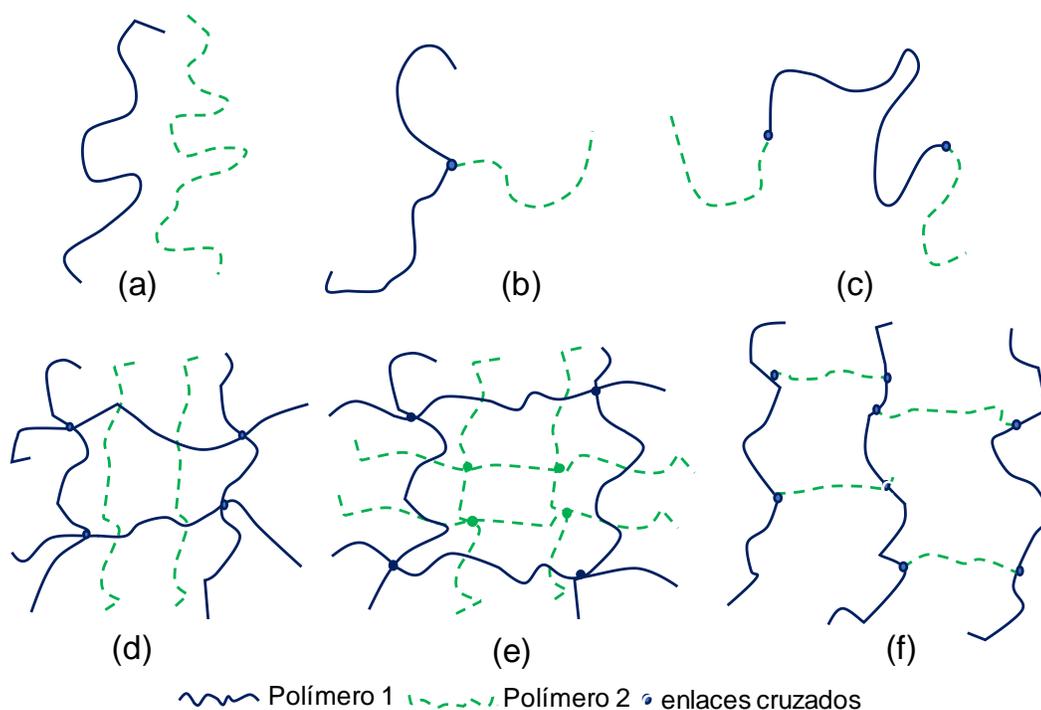


Fig. 2.3.1.1. Modos básicos de unir dos o más polímeros.

- (a) Una mezcla de polímeros, constituida por una mezcla o solución mutua de dos o más polímeros, no unidos químicamente entre sí.
- (b) Un copolímero de injerto, constituido por una cadena principal de polímero I con cadenas laterales de polímero II unidas covalentemente.
- (c) Un copolímero de bloque, constituido por la unión de dos polímeros de extremo a extremo mediante enlaces covalentes.
- (d) Una red de polímeros semi-interpenetrantes constituida por una combinación entrelazada de dos polímeros, uno de los cuales está reticulado, que no están unidos entre sí.
- (e) Una red de polímeros interpenetrados, abreviado IPN, es una combinación entrelazada de dos polímeros reticulados que no están unidos entre sí.
- (f) Copolímero reticulado AB, constituido por tener las especies del polímero II unidas, en ambos extremos, sobre el polímero I.

2.4 Hidrogeles

Los hidrogeles, son redes 3D reticuladas de cadenas de polímeros hidrofílicos, son capaces de retener grandes cantidades de agua debido a su estructura hidrofílica. Por lo tanto, las redes de hidrogel pueden hincharse ampliamente en los medios de agua. Dado que el agua es el mayor componente del

cuerpo humano, se considera que un hidrogel, que puede absorber grandes cantidades de agua, tiene un gran potencial cuando se aplica con fines biomédicos. (Chai et al., 2017) Recientemente, se ha llevado a cabo una amplia investigación sobre la viabilidad de aplicar hidrogeles en campos que incluyen ingeniería de tejidos, administración de medicamentos, materiales de autocuración, biosensores y vendas de hemostasia.

En comparación con otros tipos de biomateriales, los hidrogeles tienen las ventajas de una mayor biocompatibilidad, biodegradabilidad sintonizable, resistencia mecánica adecuada, estructura porosa, etc. Sin embargo, debido a la baja resistencia mecánica y la naturaleza frágil de los hidrogeles, la viabilidad de aplicar hidrogeles todavía es limitada.

Como se esperaba, los hidrogeles formados naturalmente se reemplazan gradualmente por hidrogeles sintéticos para lograr una vida útil más larga, alta capacidad de absorción de agua y alta resistencia del gel. Afortunadamente, con diversas estrategias sintéticas desarrolladas, se pueden diseñar hidrogeles con estructuras de red definidas, composiciones químicas deseables y resistencia mecánica sintonizable.

Los hidrogeles pueden prepararse a partir de componentes completamente artificiales y muestran una estabilidad notable incluso en condiciones severas, como altas temperaturas o un ambiente muy ácido o básico. Además, al modificar las cadenas de polímeros con grupos funcionales que responden a estímulos, las propiedades del hidrogel se pueden cambiar mediante estímulos que incluyen calor, luz, campos magnéticos, agentes químicos y pH.

2.5 Copolimerización por injerto

Existe una tendencia mundial de reemplazar gradualmente los materiales naturales con aquellos que sean sintéticos o materiales modificados. En este sentido se han considerados a los plásticos que son esenciales para poder modificar las propiedades de dichos materiales sintéticos, para lograr aplicaciones específicas mediante los procesos tales como el mezclado y el injerto (Neri et al., 2011).

Como bien sabemos la mezcla química de dos o más polímeros se realiza para poder obtener macromoléculas con propiedades específicas para una aplicación en común. Aunque existen diferentes métodos descritos anteriormente, el injerto es el método por el cual los monómeros se unen covalentemente a una cadena de matriz polimérica.

2.6 Técnicas/métodos de injerto

Existen diferentes formas de injertar un monómero en una matriz polimérica, algunos métodos involucran la radiación como parámetro de la polimerización, otros sin embargo implican el uso de iniciadores químicos, de igual forma todas las técnicas tienen beneficios y desventajas al llevar a cabo una polimerización. Entre las técnicas más utilizadas, se encuentran aquellas iniciadas por métodos químicos, de radiación, medios fotoquímicos, de plasma y medios enzimáticos. A continuación, se describen las más utilizadas.

2.6.1 Injertos inducidos por métodos químicos

Estos tipos de injertos se pueden llevar a cabo por dos vías, están son iónico y de radicales libres. En los procesos químicos, la función del iniciador determina el mecanismo de injerto, por otro lado, el de radicales libres, el injerto en disolución y la polimerización radicalaria ocurre por la transferencia de átomos. La polimerización por crecimiento de cadena requiere de la presencia de una molécula como iniciador que se una a una molécula de monómero para comenzar la polimerización, las especies iniciadores pueden ser un radical, anión o catión.

Así las polimerizaciones radicalares, aniónicas y catiónicas por crecimiento de cadena se llevan a cabo en tres pasos, estas son: iniciación, propagación y terminación. La polimerización de un monómero en particular puede ocurrir por uno o más mecanismos, esto dependerá de la naturaleza de los grupos sustituyentes.

En esta técnica, el injerto puede iniciarse por medios químicos a través de dos vías principales, como el injerto de radicales libres y el injerto iónico, y el iniciador es extremadamente utilizado en este injerto el iniciador decide la velocidad del proceso de injerto (Martínez et al., 2010).

2.6.2 Injerto por polimerización viva

El significado del polímero vivo es el que tiene su capacidad de proliferar durante un período prolongado de tiempo y el crecimiento se produce a su mayor tamaño, mientras que la transferencia de cadena sigue siendo insignificante. Cuando la absorción de luz no es suficiente, el proceso puede continuar mediante la adición de fotosensibilizadores.

2.6.3 Injerto a través de enzimas

En esta técnica, las enzimas preceden a la reacción de injerto (químico o electroquímico). Por ejemplo, la tirosina puede convertir el fenol en o-quinona reactiva, que sufre una reacción no enzimática sucesiva con quitosano.

2.6.4 Injerto fotoquímico

Cuando un grupo cromóforo en una macromolécula absorbe luz, llega a su estado de excitación, este grupo se puede disociar en radicales internos; comenzando el proceso de injerto. Si la absorción de luz no promueve la formación de radicales libres a través de la ruptura del enlace, este proceso puede ser inducido por la adición de fotosensibilizadores. Los procesos de injertos por las técnicas fotoquímicas se llevan a cabo a través de dos rutas: con o sin sensibilizador. El mecanismo con sensibilizador forma radicales libres, los cuales se someten a difusión para que sustraigan átomos de hidrogeno de la base polimérica, produciendo sitios de radicales libres necesarios para que ocurra el injerto. En el mecanismo sin sensibilizador se observa la generación de radicales libres, en la cadena principal, los cuales reaccionan con los radicales libres del monómero para formar el copolímero de injerto.

El proceso de injerto fotoquímico se produce con la formación de radicales libres reactivos cuando el cromóforo en las macromoléculas absorbe la luz y experimenta un estado de excitación para formar

radicales libres reactivos. Si la absorción de la luz no es suficiente, el proceso puede llevarse a cabo mediante fotosensibilizadores como el benzoin etil éter. (Sperling et al., 2010).

2.6.4.1 Injerto inducido por radiación de plasma

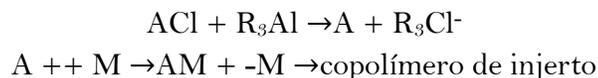
En esta técnica, las condiciones para la obtención de un plasma se pueden realizar mediante una descarga lenta que presenta el mismo potencial que con la radiación ionizante, excepto que solo es útil en superficies micrométricas y da lugar a otras reacciones secundarias, en mucho mayor proporción que en el caso de radiación ionizante.

2.6.5 Injerto por radiación

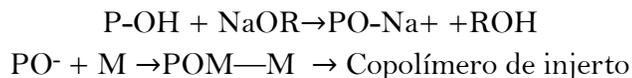
Al irradiar macromoléculas se producen reacciones homolíticas y entonces se forman radicales en el polímero. En las técnicas de irradiación la presencia de un iniciador químico no es necesaria. El medio es muy importante, por ejemplo, si se lleva en presencia de aire, pueden formarse peróxidos hidroperóxidos en el polímero. Aquí el tiempo de vida media de los radicales libres depende de la naturaleza de la matriz polimérica. Existen tres métodos principales para injertar un monómero en la matriz polimérica usando radiación: preirradiación, preirradiación oxidativa y el método de irradiación directa las cuales se discuten más adelante.

2.6.6 Injerto iónico

Este tipo de injerto puede ocurrir a través de un modo iónico, usando algunos iniciadores que incluyen suspensiones de metales alcalinos en un líquido base de Lewis, compuestos organometálicos y naftalenuro de sodio. Por ejemplo, el alquil aluminio (R_3Al) y el polímero de cadena principal en forma de haluro (ACl) actúan juntos formando iones de carbono a lo largo de la cadena del polímero, lo que conduce a la copolimerización. La reacción procede a través de mecanismos catiónicos (Mano, 2003).



El catalizador catiónico BF_3 puede implementarse para este propósito. El mecanismo aniónico también puede involucrar el proceso de injerto. Por ejemplo, amoníaco de sodio o metóxido de metales alcalinos forman alcóxido de polímero (PO^- , Na^+) que reacciona con el monómero para formar el copolímero de injerto,



2.6.7 Injerto iniciado por microondas

En esta técnica, se puede utilizar el iniciador redox. En la mezcla de reacción acuosa mediante la adición de iniciadores se producen los iones para cambiar la energía de microondas en energía térmica. Bajo el control del calentamiento dieléctrico por microondas, las reacciones de injerto ayudan a generar radicales libres a partir de iniciadores.

2.7 Polímeros tipo peine (Comb-Like Polymers)

Entre los muchos compuestos de alto peso molecular hay un tipo especial de polímeros cuya estructura representa su lugar intermedio entre los polímeros ramificados y lineales. Estos son los polímeros cuyas macromoléculas comprenden cadenas laterales largas (en la mayoría de los casos alifáticas) en cada unidad de monómero que están unidas a la cadena principal del polímero con la ayuda de varias uniones químicas (puentes de unión).

Entre los numerosos polímeros lineales, un lugar lo ocupan las macromoléculas que tienen estructura tipo peine (“comb-like”), por ejemplo, aquellas que contienen cadenas laterales de compuestos n-alifáticos en cada unidad monomérica. (Plate & Shibayev, 1971).

Aunque estos polímeros deberían clasificarse formalmente como polímeros lineales (dado que la longitud de las cadenas laterales es mucho menor que la de la cadena principal), varias propiedades específicas nos llevan a considerar los polímeros "tipo peine" como un tipo particular de compuesto de polímero ramificado que difiere considerablemente en el comportamiento de los polímeros lineales. Hay varias razones por las que recientemente se ha tomado un interés considerable en el estudio de las propiedades de estos polímeros.

a) Primero, el estudio de los polímeros de esta estructura inusual es de considerable interés desde el punto de vista de la comprensión de la formación de la estructura del polímero en general. De hecho, la estructura de macromoléculas “comb-like” está formada por ciertos elementos ordenados debido a la presencia de dos tipos de unidades estructurales: la cadena principal y las cadenas laterales largas. Desde el punto de vista de la estructura específica, es natural suponer que el orden cercano en estos compuestos debería ser diferente del de las macromoléculas lineales. Donde en los polímeros lineales esto es básicamente un orden de orientación, que en cierta medida es unidimensional con el eje de simetría paralelo al eje molecular, para los polímeros "en forma de peine" es posible visualizar un ordenamiento bidimensional con interacción intramolecular de las cadenas laterales largas e interacción molecular de las cadenas principales.

b) En segundo lugar, las macromoléculas “comb-like” pueden considerarse como moléculas de compuestos de cadena larga de bajo peso molecular. Naturalmente, el problema surge de la analogía y la diferencia entre las propiedades de los polímeros tipo peine y las propiedades de estos análogos de bajo peso molecular, es decir, la explicación de las propiedades específicas de la estructura del polímero de estos compuestos. Estos compuestos son de particular interés desde el punto de vista de las propiedades específicas de la estructura de conformación, donde las fuerzas de interacción de Van der Waals entre los grupos metileno largos pueden desempeñar el mismo papel que los enlaces de hidrógeno en los polipéptidos naturales y sintéticos, estabilizando la estructura intramolecular de macromoléculas

El papel principal de la cadena polimérica en las moléculas “tipo peine” es el de poner límites más allá en el patrón de conformación de los posibles estados de las cadenas laterales.

La marcada tendencia de las macromoléculas poliméricas “tipo peine” para asociarse tanto a niveles intramoleculares como intermoleculares indica que estos compuestos pueden ser usados como agentes activos en formación de estructuras. La estructura específica de las macromoléculas ramificadas que combinan movilidad en la cadena lateral y un arreglo específico sugiere que tales compuestos son un sistema auto-organizado con una alta acción formadora de estructuras tanto en relación con sus propias macromoléculas y con las moléculas de compuestos de bajo peso molecular.

Existe también los hidrogeles tipo peine en los cuales al hidrogel inicial se le injerta el mismo o un diferente monómero; la ventaja de este sistema es la de tener un hidrogel con propiedades de hinchamiento controlado según su densidad de reticulación; de sus cadenas libres que tienen mayor movilidad, que en el caso de los polímeros “inteligentes” incrementa o disminuye la velocidad de respuesta del sistema al cambio en pH, temperatura u otro estímulo.

2.8 Métodos de injerto inducidos por radiación

Como los copolímeros de injerto resultan de la combinación química de dos macromoléculas de diferente naturaleza química y se sabe que las radiaciones crean fácilmente "sitios activos" en los polímeros, los procesos químicos de radiación que involucran macromoléculas podrían, en principio, conducir a la producción de copolímeros de injerto. Entre los diversos métodos que se pueden prever para este tipo de radiación, cuatro han recibido atención especial:

- 1) El injerto de radiación directa de un monómero de vinilo sobre un polímero;
- 2) Injerto en polímeros peroxidados por radiación;
- 3) Injerto iniciado por radicales atrapados;
- 4) La reticulación cruzada de dos polímeros diferentes.

Todos estos métodos implican procesos de radicales libres. También es posible, al menos en principio, promover el injerto mediante reacciones de condensación que implican varios grupos reactivos que pueden introducirse en polímeros por irradiación en presencia de reactivos seleccionados adecuadamente.

Así, los grupos OH, C = O y COH se forman en la mayoría de los polímeros bajo irradiación en el aire; los grupos Cl y Br se introducen fácilmente irradiando el polímero en presencia del halógeno correspondiente o mediante irradiación en solución. Se pueden unir otros grupos reactivos a los polímeros irradiando estos últimos en presencia de aditivos orgánicos. Por otro lado, puede esperarse que los injertos iónicos ocurran en ciertos casos, particularmente por irradiación a bajas temperaturas. Sin embargo, el trabajo experimental disponible en este sentido es extremadamente escaso. (Chapiro, 1962).

2.8.1 Método directo

El método de radiación más simple para producir copolímeros de injerto se deriva directamente del estudio de las polimerizaciones por radiación. Dado que la acción de las radiaciones ionizantes sobre la materia no es selectiva, cualquier sustancia que se agrega al monómero también sufre radiólisis y en consecuencia, contribuye al inicio de la polimerización.

Sin embargo, incluso cuando un monómero puro se polimeriza en masa, el polímero resultante se acumula en la mezcla de reacción y, en una irradiación adicional, se trata de hecho con un sistema de dos componentes, que comprende el monómero y su polímero. Así, para un grado de conversión del 50%, la mitad del medio irradiado consiste en polímero; como la radiólisis de este último conduce a la producción de radicales libres poliméricos, que inician la polimerización, el monómero se "homo-injerta" en su propio polímero.

Este efecto da como resultado la formación de macromoléculas que tienen un peso molecular aumentado, que a menudo están ramificadas y que pueden considerarse como "homopolímeros de injerto". Si la mezcla de reacción se irradia hasta que la conversión alcanza el 100%, el polímero resultante retícula o se degrada dependiendo de su naturaleza química. Las diversas reacciones que se espera que surjan durante la irradiación de dicha mezcla de monómero-polímero se ilustran esquemáticamente en la Figura 2.8.1.1.

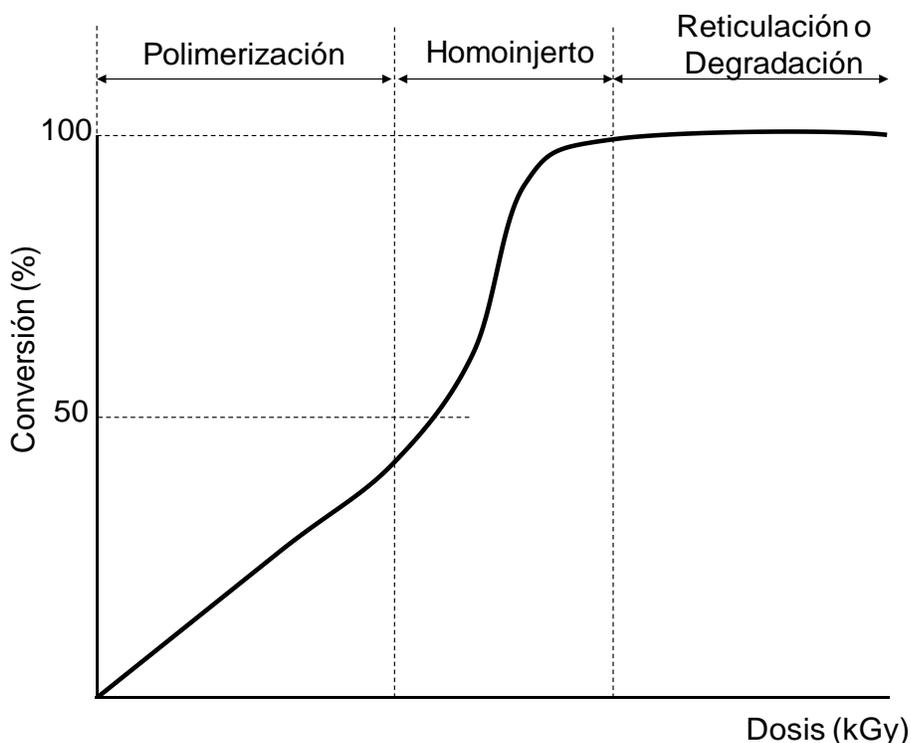


Fig. 2.8.1.1. Reacciones esperadas que ocurren bajo la irradiación de un monómero de vinilo a diferentes niveles de dosis.

Por otro lado, si en lugar de irradiar un sistema que contiene un monómero y su propio polímero, uno irradia un polímero A_p en presencia de un monómero B , el producto resultante es un copolímero de injerto (o bloque). Esta reacción se puede escribir esquemáticamente:

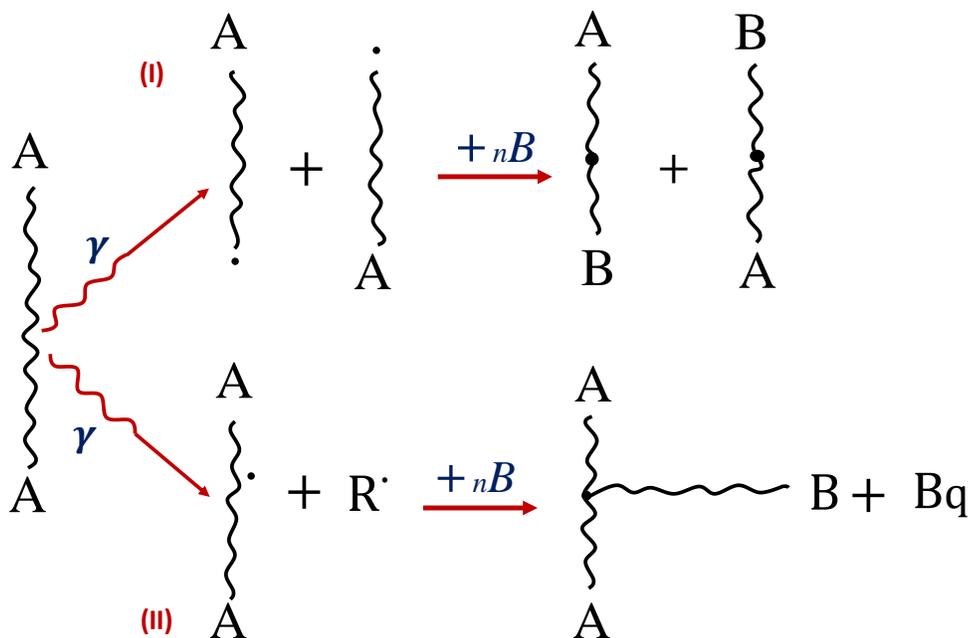
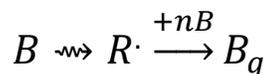


Fig. 2.8.1.2. Esquema representativo de método de irradiación directo.

(I) y (II) son radicales libres poliméricos derivados de A_p , y $R\cdot$ es un radical de bajo peso molecular o un átomo de hidrógeno. Se espera que ocurra la reacción (I) si A_p es un polímero del tipo degradante; en este caso, el producto resultante es de hecho un "copolímero de bloque". Por otro lado, si A_p retícula bajo irradiación, es más probable que ocurra la reacción (II) y este proceso conduce a la formación de un número igual de moléculas de copolímero de injerto y homopolímero.

Cabe señalar que los polímeros del tipo que se degradan en realidad pueden dar lugar a verdaderos copolímeros de injerto, ya que el comportamiento a la radiación de los polímeros puede verse seriamente afectado cuando se irradian en presencia de un monómero.

Además, el monómero B también se radioliza en el proceso:



y esta reacción es otra fuente de homopolímero Bq .

Para reducir la cantidad de homopolímero formado durante la irradiación de una combinación particular de polímero-monómero a través de la reacción de arriba, puede ser ventajoso reducir la concentración de monómero B . Por lo tanto, se obtienen rendimientos de injerto mucho más altos si el polímero A_p es solo ligeramente hinchado por el monómero B que si A_p se disuelve en un gran exceso de B . Se obtienen buenos resultados a este respecto hinchando el polímero con el vapor de monómero.

Una reducción de la concentración de B puede afectar aún más a otros factores involucrados en la reacción, como la viscosidad del medio de reacción, la velocidad de propagación de la cadena, la longitud de las cadenas injertadas, etc.

2.8.2 Método de Preirradiación Oxidativa

Un segundo método de injerto se deriva de la observación de que la irradiación de un polímero A_p en presencia de oxígeno conduce a la formación de un polímero peroxidado A_p . Este último se puede usar con una reacción posterior para iniciar la polimerización de un monómero y esto conduce a la formación de copolímeros de injerto A_pB_q . Pueden surgir dos situaciones diferentes en tales sistemas, dependiendo de si se forman diperoxidos o hidroperóxidos en el polímero irradiado. En el primer caso, la reacción se puede escribir esquemáticamente:

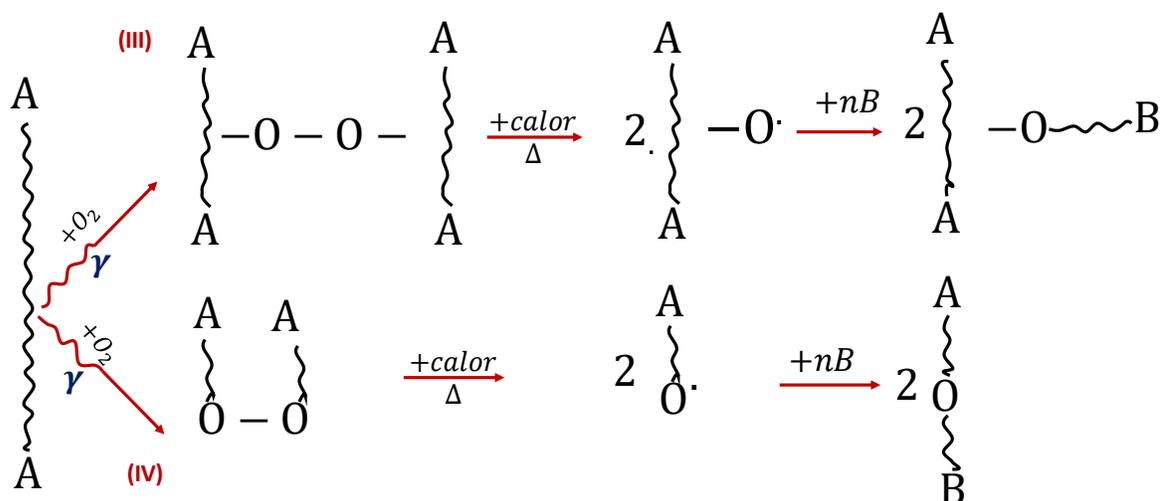
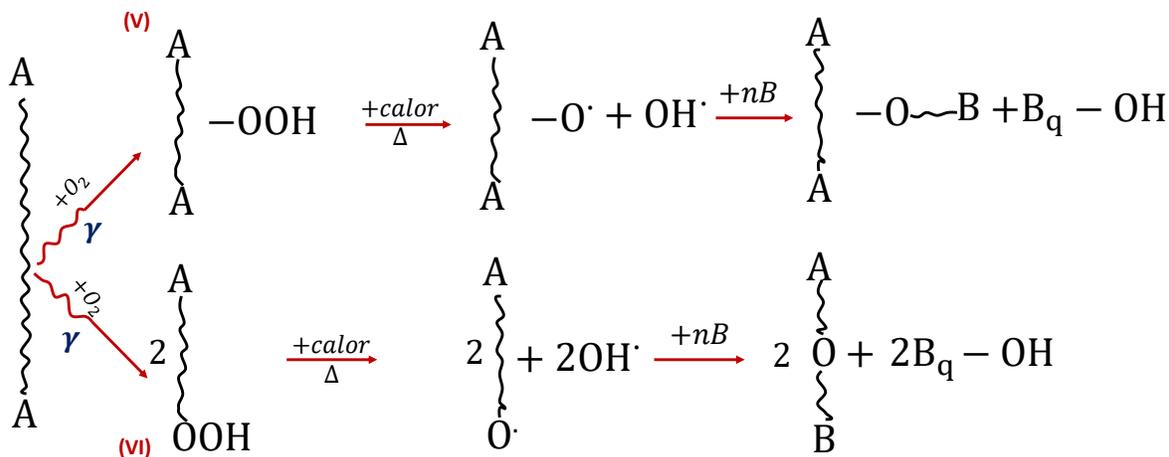


Fig. 2.8.2.1. . Método de preirradiación oxidativa, caso 1.

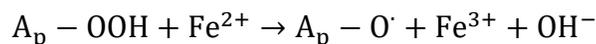
Se espera que se formen copolímeros de injerto o de bloque a través de (III) y (IV) respectivamente, dependiendo de si el polímero A_p es de tipo que se retícula o se degrada. No se produce homopolimerización en esta reacción que no sea por transferencia de cadena al monómero o por iniciación térmica. Por otro lado, si la peroxidación de A_p conduce a hidroperóxidos, se espera que ocurran las siguientes reacciones:



20*

Fig. 2.8.2.2. Método de preirradiación oxidativa, caso 2.

La disociación térmica del hidropéroxido da lugar a un número equivalente de copolímero de injerto y moléculas de homopolímero. Como el último resultado del inicio de la polimerización de *B* por los radicales *OH*·, este efecto puede evitarse en gran medida, descomponiendo los hidropéroxidos a bajas temperaturas mediante un sistema redox, de acuerdo con una reacción como:



El homopolímero puede surgir durante el proceso de injerto por la disociación de peróxidos de bajo peso molecular, ROOR, ROOH o H₂O₂, que pueden estar presentes en el polímero irradiado. En tal caso, la extracción del polímero hinchado en el monómero adecuado, antes de la operación de injerto, puede ser útil.

2.8.3 Método de Preirradiación no oxidativa (Injerto iniciado por radicales atrapados)

La presencia de radicales atrapados se ha detectado en muchos polímeros irradiados. Estos radicales, la mayoría de los cuales son presumiblemente especies poliméricas, pueden usarse para iniciar polimerizaciones de injerto. Para este fin, el polímero irradiado se pone en contacto con un monómero que puede difundirse en el polímero y, por lo tanto, llegar a los sitios de los radicales atrapados.

Se espera que esta reacción conduzca casi exclusivamente al copolímero de injerto y a muy poco homopolímero, ya que puede realizarse a bajas temperaturas, minimizando así el inicio térmico y los procesos de transferencia de cadena. Además el rendimiento del injerto por este método depende directamente de la eficiencia de la captura de radicales.

Por lo que se puede decir que este método es particularmente favorable si el polímero se irradia en estado vítreo o si el polímero es cristalino a la temperatura de irradiación. En general, la vida útil de los radicales atrapados es mucho más larga a bajas temperaturas. En consecuencia, la irradiación a bajas temperaturas aumenta el rendimiento del injerto. Por otro lado, se sabe que el oxígeno destruye los radicales atrapados, posiblemente porque convierte los radicales *P*· en radicales peroxídicos *PO*₂·,

que pueden extraer hidrógenos de las moléculas de polímero circundantes, favoreciendo así la difusión de los sitios radicales.

De hecho, se obtienen rendimientos radicales mucho más altos si la irradiación se lleva a cabo en ausencia de oxígeno. Además, dado que la vida útil de los radicales atrapados es limitada, se obtienen mayores rendimientos si la etapa de injerto se lleva a cabo dentro de poco tiempo después de la irradiación.

2.8.4 Formación de entrecruzamiento en cadenas poliméricas diferentes

El entrecruzamiento de dos polímeros diferentes. Un método muy simple de injerto de radiación se basa en la reticulación de una mezcla íntima de dos polímeros A_p y B_q . Si ambos polímeros son del tipo de reticulación, se espera que ocurran las siguientes reacciones:

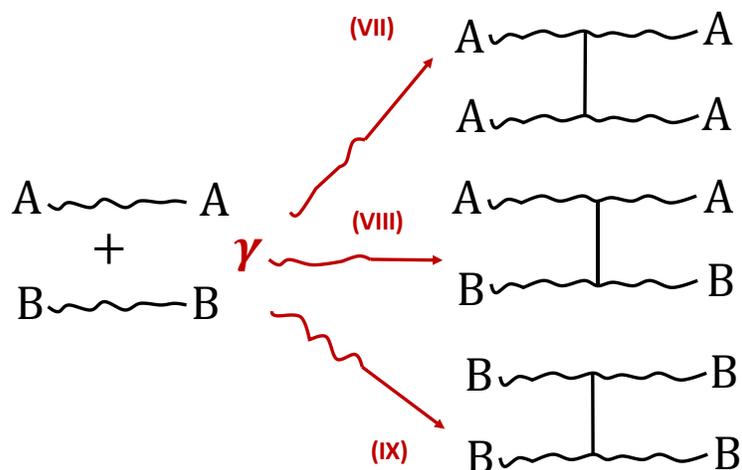
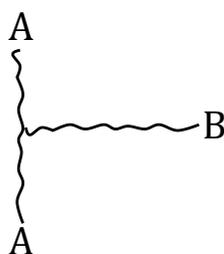


Fig. 2.8.4.1. Formación de entrecruzamiento en cadenas poliméricas diferentes.

Si uno de los polímeros, digamos B_q , es del tipo que se degrada, todavía se puede esperar la formación de estructuras injertadas como:



Si ambos polímeros son del tipo que se degrada, el rendimiento de los copolímeros de injerto (o bloque) debería ser, en principio, bajo. Para favorecer la combinación de los fragmentos poliméricos A_p y B_q formados durante la radiólisis, las moléculas de polímero deben estar en contacto muy estrecho. Esto se puede lograr mezclando ambos polímeros mecánicamente a temperaturas normales, o mejor en rollos calientes o evaporando una solución mixta de ambos polímeros en un solvente común. Alternativamente, la reacción de injerto puede llevarse a cabo en solución. En el último caso,

la formación de radicales libres poliméricos puede surgir aún más por acción indirecta si el solvente genera radicales libres activos (por ejemplo, OH^\cdot , Cl^\cdot , etc.).

2.9 Interacción de la radiación con materiales poliméricos

Las reacciones químicas son inducidas por fotones de alta energía en polímeros debido al hecho de que, durante el proceso de absorción, se forman estados excitados electrónicamente y, además, se generan cationes radicales y aniones, cuando la energía del fotón excede la energía de ionización de los átomos y moléculas. Los cationes radicales son moléculas cargadas positivamente que poseen un electrón no apareado ($\text{M} + \cdot$), los cuales son inestables y se convierten en especies estables por reacciones químicas con moléculas circundantes y otros productos inestables. Los electrones formados durante el acto de ionización primaria pierden su energía cinética por colisiones con moléculas vecinas, generando moléculas excitadas electrónicamente, y electrones secundarios. En conclusión, los materiales orgánicos, incluidos los polímeros, sufren alteraciones químicas al absorber los fotones de alta energía. (Rodríguez et al., n.d.).

2.9.1 Interacción de electrones

En la interacción de los electrones acelerados con la materia, cada electrón pierde energía por medio de interacciones con electrones orbitales para producir ionización y excitación, siendo dispersados de su trayectoria original. Es claro que el efecto en el material irradiado varía con su espesor. Por consiguiente, la ionización produce un par formado por un ion positivo y un electrón libre. El ion positivo altamente inestable puede reaccionar con las moléculas vecinas u otros iones. El electrón libre puede regresar a su molécula para originar una molécula altamente excitada o puede ser capturado generando un ion negativo y producir después radicales libres (Saldívar-Guerra & Vivaldo-Lima, n.d.).

2.9.2 Interacción con radiación gamma

La radiación gamma es radiación electromagnética de la misma naturaleza que la visible o la ultravioleta, pero de longitud de onda mucho más corta. El radioisótopo ^{60}Co , es un emisor gamma con energías de 1.17 y 1.33 MeV, es el más usado en el mundo como fuente de radiación en estudios de química de radiaciones. Cuando este tipo de radiación pasa a través de un medio, su intensidad disminuye, principalmente como resultado de la dispersión y adsorción de energía por algunas moléculas irradiadas. Dependiendo de la energía de radiación tienen lugar tres procesos principales:

2.9.2.1 Efecto Fotoeléctrico

Es altamente probable para fotones de muy baja energía, donde la totalidad de esta es transferida a un electrón de sustancia irradiada de las capas k o L (más interiores). La probabilidad de la absorción fotoeléctrica aumenta rápidamente con la longitud de onda λ de la radiación y con el número atómico Z del medio irradiado, aproximadamente proporcional a $\lambda^3 Z^3$. Para elementos ligeros como H, C, N, O, los cuales constituyen la mayoría de los compuestos orgánicos y plásticos, la absorción fotoeléctrica se vuelve importante sólo para energías debajo de 0.2 MeV.

2.9.2.2 Efecto Compton

Es importante para radiación electromagnética más energética. En este proceso, solamente una fracción de la energía del fotón es transferida al electrón, emergiendo un fotón dispersado con una longitud de onda mayor. La energía total transferida por absorción Compton en cualquier elemento de volumen, es directamente proporcional al número total de electrones en ese elemento de volumen. Para fotones con energía de 0.2 a 5 MeV, interactuando con un medio que contenga exclusivamente elementos ligeros, predomina la absorción Compton. La energía total absorbida por gramo del medio es casi proporcional a su densidad (al número de electrones por gramo).

2.9.2.2.1 Producción de pares

Para radiaciones electromagnéticas con cuantos de energía arriba de $2 mc^2$ (1.022 MeV), existe la probabilidad que una fracción de la energía total depositada sea absorbida por producción de pares de electrones. En este proceso, el fotón desaparece en el campo magnético del núcleo produciendo un electrón y un positrón. El coeficiente de adsorción por producción de pares es proporcional a Z^2 y aumenta con el incremento de la energía del fotón. Así la absorción de la radiación electromagnética involucra los tres procesos básicos, para dar lugar a la conocida expresión:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.9.2.2.1.1)$$

Donde:

x : es el espesor del material absorbedor

I_0 : intensidad del haz incidente

I : intensidad del haz después de pasar por el absorbedor

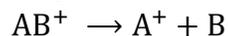
μ : suma de los tres coeficientes de absorción: τ para fotoeléctrico, σ para dispersión Compton y k para producción de pares

2.9.2.3 Formación de radicales libres

La ionización esquematizada se muestra como:

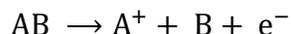


Origina iones positivos inestables, los cuales pueden disociarse:



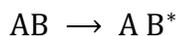
Donde A y B pueden ser fragmentos de radicales libres o bien, moléculas estables.

También puede producirse el proceso de ionización disociativa, en el cual los dos procesos anteriores ocurren casi simultáneamente.



Donde B es usualmente un radical libre.

La interacción radioquímica directa produce moléculas excitadas:

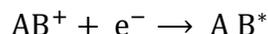


Si la partícula incidente es un e^- lento cuya energía no es suficiente para excitar el estado singulete más bajo de molécula irradiada, puede originar estados tripletes de excitación.

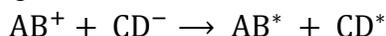


Los cuales pueden llevar a rearrreglos químicos.

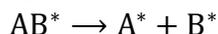
Por recombinación ion-electrón (térmico) pueden producirse moléculas altamente excitadas, donde las moléculas excitadas así producidas tienen energía mayor que las moléculas excitadas por interacción radioquímica directa, puesto que la energía ganada por la molécula AB^* es igual a su potencial de ionización.



La interacción ion positivo-ion negativo se presenta en sistemas compuestos de moléculas que pueden actuar como trampas de e^- , dando lugar a estados excitados de moléculas



Las moléculas excitadas pueden disociarse para dar lugar a radicales libres.



Los cuales son los principales responsables de los cambios químicos subsecuentes.

Las reacciones ion-molécula, como la transferencia de hidrógeno, dan lugar a radicales libres



Los cambios radioquímicos importantes en muchos sistemas químicos son debidos a los radicales libres.

Esto se basa en las siguientes observaciones

1. Los productos obtenidos en la radiolisis de compuestos orgánicos son similares a los productos liberados de la fotólisis de dichos compuestos.
2. Reacciones clásicas en cadena de radicales libres (polimerización de monómeros vinílicos, clorinación y oxidación de hidrocarburos, descomposición del H_2O_2) han sido iniciadas por radiaciones ionizantes, y la cinética muestra gran similitud con las reacciones correspondientes iniciadas por luz UV o iniciadores químicos tales como peróxidos o compuestos azo, es decir azocompuestos.
3. Los inhibidores para las reacciones convencionales de radicales libres son efectivos también en las reacciones iniciadas por radiación ionizante.

2.9.3 Valor G

El rendimiento radioquímico, llamado valor G, refleja la eficiencia del proceso radioquímico. Proporciona el número de especies (moléculas, átomos, iones o radicales) producidos o transformados por cada 100 eV de energía adsorbida. De acuerdo con el nuevo sistema de unidades, esta cantidad debe darse en J^{-1} .

$$\frac{1}{100} \text{ eV} = 6.242 \times 10^{16} \text{ J}^{-1}$$

Así $G(H_2)$ simboliza el número absoluto de moléculas de hidrógeno por 100 eV; $G(s)$ representa el número de rompimientos formados por 100 eV.

2.10 Radiolisis del agua

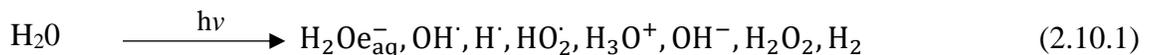
El descubrimiento de la electrólisis se remonta a finales del siglo XVIII. La electrólisis del agua es la descomposición del H_2O en O_2 y H_2 en los electrodos debido a una corriente eléctrica que pasa a través del agua. Otra vía para producir hidrógeno molecular es realizar la radiólisis del agua.

La radiólisis del agua es la descomposición de las moléculas de agua debido a la radiación ionizante. Por lo general, esta radiación ionizante proviene de la desintegración de núcleos radioactivos, haces de partículas cargadas aceleradas (electrones, protones y otros iones) y de la radiación de rayos X (con una energía de fotón mayor de 50-100 eV).

La radiólisis del agua ocurre en muchas situaciones (radioterapia, radiosterilización, tratamiento de aguas residuales, irradiación de alimentos, etc.). En muchos casos, esta radiólisis del agua se ve afectada por las interfaces sólido/líquido. Por ejemplo, en los reactores nucleares refrigerados por agua, la radiación ionizante induce reacciones en el agua y en la interfaz sólido (revestimiento de combustible)/líquido.

La distribución de los productos de descomposición del agua alrededor de la trayectoria de las partículas se refleja en el valor de transferencia lineal de energía (LET) correspondiente a la energía depositada por una partícula ionizante en el medio por unidad de longitud de trayectoria ($LET = -dE/dx$). La radiación de baja LET (radiación gamma, y de rayos X de alta energía) deposita energía discretamente a lo largo del camino de las partículas, mientras que la radiación de alta LET (electrones acelerados, iones pesados y de partículas alfa) la deposita densamente. La radiación gamma de ^{60}Co tiene un valor LET de $0.2-0.3 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ mientras que el valor es $140 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ en el caso de partículas alfa de 5.3 MeV (210 Po). El LET es uno de los parámetros importantes para tener en cuenta los rendimientos de los productos obtenidos en radiolisis. Por lo anterior podemos describir el mecanismo de la radiólisis del agua (Le Caër, 2011).

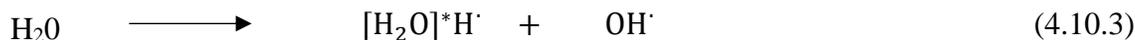
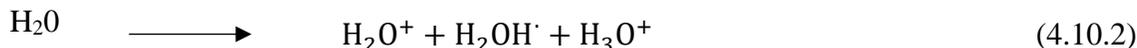
La radiólisis del agua se puede escribir como (2.10):



Los HO_2^\cdot el radical es una especie menor (y despreciable) en el caso de radiación de baja LET. Señalamos que el oxígeno O_2 no es una especie primaria en la radiólisis del agua. Típicamente, los eventos radiolíticos ocurren en tres etapas principales que tienen lugar en diferentes escalas de tiempo típicas:

La *etapa física*, que se logra aproximadamente en 1 Femtosegundo (fs) ($fs = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$) después de la interacción inicial de radiación ionizante de materia; consiste en la deposición de energía seguida de procesos de relajación rápida. Esto conduce a la formación de moléculas de agua ionizadas (H_2O^+), moléculas de agua excitadas (H_2O^*) y electrones de subexcitación (e^-).

Durante la *etapa fisicoquímica* ($10^{-15} - 10^{-12}$ s), se producen numerosos procesos, incluida la reacción iónico-molecular (2), relajación disociativa (3), autoionización de estados excitados, termalización de electrones subexcitados (solvatación de electrones) (4), *etc.*



Durante la *etapa química* ($10^{-12} - 10^{-6}$ s), las especies reaccionan en las trayectorias y luego se difunden en solución. De este modo, pueden reaccionar entre sí y también con las moléculas circundantes (en el soluto). La trayectoria de las partículas se expande debido a la difusión de radicales y sus reacciones químicas posteriores. La recombinación deja de tener importancia después de *ca.* 1 μs para radiación de baja LET. Estas tres etapas se resumen en la figura 2.10.1

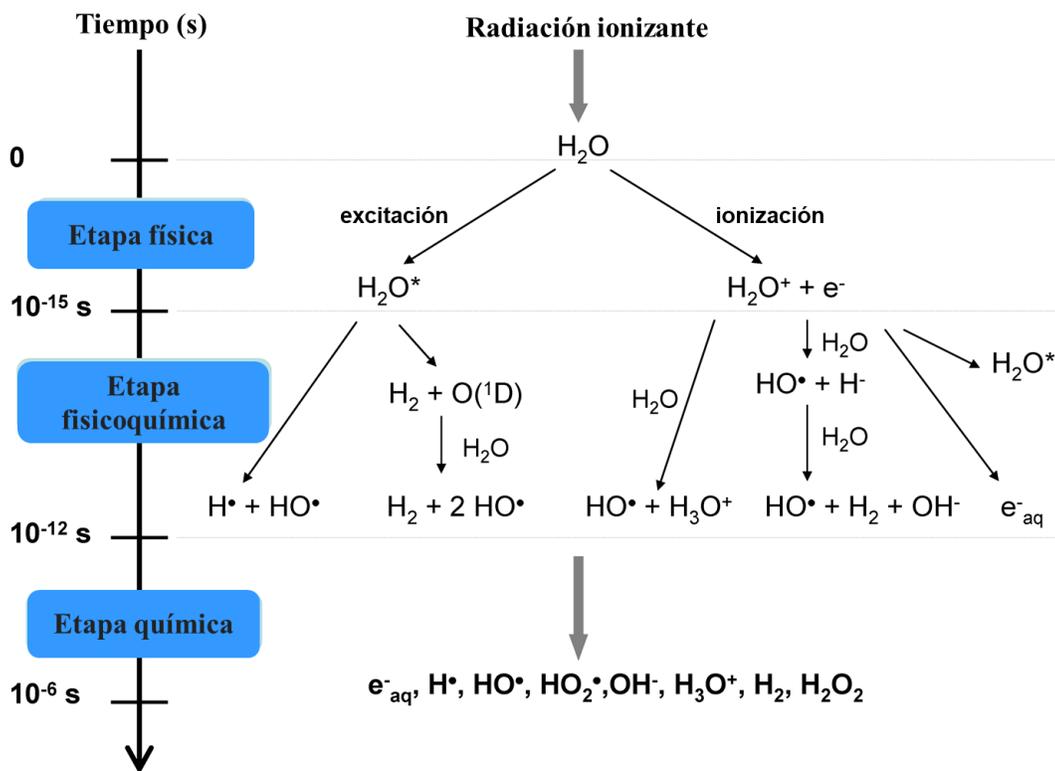


Fig. 2.100.1. Reacciones principales que ocurren durante las tres etapas de la radiólisis del agua.

Los valores relativos de la generación de productos de radiólisis del agua dependen del valor del pH y de la energía lineal de transferencia, LET. Los valores radioquímicos G típicos se muestran en la tabla 2.10.1. Los radicales reductores (e_{aq}^- , H^\cdot) y los radicales oxidantes (OH^\cdot), dominan a bajos valores de LET de radiación, como es la radiación de ^{60}Co con una producción baja de H_2 y H_2O_2 .

Tabla 2.100.1. Rendimientos radiolíticos (en $\mu\text{mol J}^{-1}$) obtenidos en función del tipo de radiación y el pH. La radiación gamma y los electrones acelerados tienen un valor LET de $0.2\text{--}0.3\text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$, mientras que en el caso de partículas alfa de $5.3\text{ MeV } (^{210}\text{Po})$ el valor LET es $140\text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ [2].

Radiación	e^-_{aq}	$\bullet\text{OH}$	$\text{H}\bullet$	H_2	H_2O_2	$\text{HO}_2\bullet$
γ Electrones (0.1–10 MeV) pH = 3–11	0.28	0.28	0.06	0.047	0.073	0.0027
γ Electrones (0.1–10 MeV) pH = 0.5	0.0	0.301	0.378	0.041	0.081	0.0008
5.3 MeV α partículas (^{210}Po) pH = 0.5	0.0	0.052	0.062	0.163	0.150	0.011

Los rendimientos radiolíticos tabla 2.10 dependen de varios parámetros, como la LET de la radiación y el pH. Por ejemplo, a un pH bajo, los iones H^+ capturan e^-_{aq} en las que conducen a la formación de átomos de $\text{H}\bullet$. Los rendimientos radiolíticos de los productos moleculares (H_2 y H_2O_2) aumentan con la LET, mientras que los de los radicales (e^-_{aq} , $\text{H}\bullet$ y $\bullet\text{OH}$) disminuye como resultado de un aumento de la densidad de ionizaciones. Por lo tanto, los radicales se recombinan de manera más eficiente con partículas LET altas favoreciendo la formación de especies moleculares.

2.11 Tipos y fuentes de radiación

El significado apropiado de la radiación es el tipo de energía emitida desde la fuente de su origen. Por lo tanto, la radiación se puede redefinir como la forma de energía que se propaga como ondas de partículas. Algunas de las radiaciones de alta frecuencia son rayos gamma, X y UV; mientras que el espectro de energía más bajo incluye ondas de micro y radio. Las radiaciones de alta energía incluyen rayos cósmicos, gamma y rayos X son imperceptibles e invisibles para los humanos y se clasifican como “radiaciones ionizantes”, mientras que todas las radiaciones de baja energía que consisten en UV, visible, IR, μw y ondas de radio se clasifican como 'NIR' y muchos científicos los consideran seguros con niveles de exposición comunes. NIR se subcategoriza además como: (1) ondas de energía de frecuencia extremadamente baja(ELF) que son producidas y emitidas por centrales eléctricas, líneas y algunos equipos eléctricos; y (2) frecuencias de radio y μw emitidas por tecnologías de comunicación inalámbrica, teléfonos inalámbricos y celulares, y algunos materiales eléctricos. Las radiaciones existen en formas, es decir, (a) no ionizante y (b) ionizante (Fig. 2.11.1). Esta categorización se basa en la energía de la radiación para la capacidad de ionizar la materia. Efectos de la radiación en el medio ambiente (Quero et al., 2007).

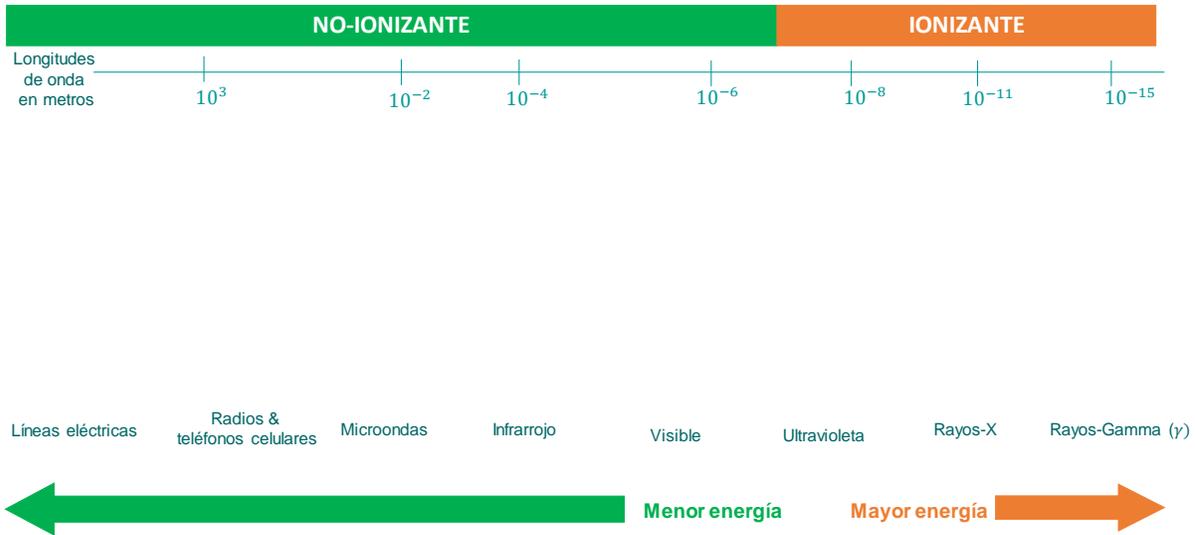


Fig. 2.111.1. . Distinción entre radiaciones ionizantes y no ionizantes en función de la longitud de onda.

2.12 Radiación ionizante

La radiación en forma de partículas (partículas alfa, beta y neutrónicas) u ondas electromagnéticas (rayos X y rayos- γ) con energía distinta es capaz de ionizar los materiales. Estas radiaciones tienen una representación simbólica como se muestra en la Figura. 2.7. Debido a la diferencia de energía, estas partículas y radiaciones tienen un poder de penetración variable, que afecta significativamente a los tejidos vivos (Figura. 2.12.1). Las radiaciones más energéticas son capaces de golpear los electrones fuera de las órbitas desde el núcleo. La fuente de radiación ionizante puede ser tanto productos y materiales radiactivos naturales como artificiales. El efecto de las radiaciones ionizantes junto con su poder destructivo puede entenderse en detalles. (Rodríguez *et al.*, n.d.).

Figura 2.7. Símbolo de la radiación

α

β

N

γ

Papel

Metal

Agua

Cemento

Plomo
pág. 27

Fig. 2.122.1. Poder de penetración de diferentes tipos de radiaciones ionizantes.

2.12.1 Radiación alfa (α)

Las partículas alfa consisten en dos protones y dos neutrones que llevan doble carga positiva, figura 2.12.1.1. Debido a la alta relación masa/carga, tienen una capacidad parcial para penetrar la materia. El aumento en la carga significa la interacción extendida con los átomos circundantes que reduce la energía y, consecuentemente, el poder de penetración de la partícula. Por lo tanto, los haces de partículas alfa pueden bloquearse incluso con un papel delgado o incluso con la capa superior de la piel humana y no tienden a presentar ningún riesgo de radiación significativo. Pero en caso de que las partículas alfa de los materiales nucleares emitidos se absorban dentro del cuerpo humano (por inhalación o ingestión), la energía emitida por ellos se absorbe completamente en los tejidos corporales, por lo que son solo un peligro interno.



Fig. 2.12.1.1. Formación de partículas alfa, partículas beta, neutrones y rayos gamma de alta energía a partir del núcleo.

2.12.2 Radiación Beta (β)

Las radiaciones beta comprenden partículas similares a electrones cargadas negativamente expulsadas del núcleo de un átomo (Figura 2.12.1.1). Dado que las partículas beta tienen menos carga (en comparación con las partículas alfa) y mucha menos masa, tienen una mayor relación carga/masa que les proporciona un mayor poder de penetración en comparación con las partículas alfa. Estas partículas pueden pasar fácilmente a través de uno/dos centímetros de cualquier tejido vivo, pero aún pueden bloquearse mediante blindaje de vidrio, metal o plástico de 1 mm de espesor. Los rayos de partículas beta tienen suficiente energía para penetrar las paredes externas suaves de las plantas y los animales, especialmente los humanos, y depositan energía en la capa interna de la piel que puede iniciar una enfermedad. A pesar de esto, las partículas beta tienen una capacidad restringida para infiltrarse en los tejidos y órganos más profundos del cuerpo. Los materiales nucleares que descargan partículas beta son peligrosos, si están presentes dentro del cuerpo. Por ejemplo, si se inhala un emisor nuclear como el tritio, puede causar algún daño por radiación interna.

2.12.3 Radiación de neutrones (N)

La fisión espontánea de un núclido (núcleo) inestable es la fuente natural de neutrones (n) (Figura 2.13.1.1). Una de las fuentes de neutrones más comunes es el reactor nuclear, donde el isótopo radiactivo de uranio o plutonio se divide en un núclido estable que está asociado con la emisión de neutrones. Los neutrones, producidos por la emisión de un núcleo inestable o debido a la fisión atómica o la fusión nuclear, tienen presencia natural como constituyente de las radiaciones cósmicas, tienen un poder de penetración muy alto. Los neutrones tienen tendencia a iniciar reacciones en cadena

donde una emisión de una fisión bombardea el núcleo atómico adyacente e inicia otro evento de fisión. La reacción puede continuar indefinidamente hasta el consumo completo de material nuclear. El bombardeo del núcleo con radiación de fotones o partículas alfa también puede conducir a la emisión de neutrones. Las radiaciones de neutrones tienen el poder de infiltrarse en los tejidos y órganos humanos, en caso de fuente de radiación externa. La radiación de neutrones puede bloquearse mediante la absorción de materiales orgánicos/polímeros ricos en átomos de hidrógeno, como la cera de parafina y los plásticos, debido a pesos atómicos similares de neutrones y átomos de hidrógeno y colisiones rápidas entre ellos. Los neutrones no pertenecen a la radiación ionizante.

2.12.4 Radiación de fotones de alta energía (rayos gamma [γ] y rayos-X)

La radiación fotónica electromagnética de alta energía comprende dos tipos de radiaciones: (a) γ y (b) rayos-X, mostrado en la Figura 2.13.1.1. La desexcitación de electrones de las capas nucleares internas emite radiaciones fotónicas gamma, mientras que los rayos-X se originan fuera del núcleo atómico y tienen una energía mucho menor en comparación con los rayos gamma. El poder de penetración de estas radiaciones fotónicas es muy profundo, y la reducción de la intensidad solo es factible mediante el uso de materiales densos y gruesos, como el acero o el plomo. Dado que los rayos-X y gamma son radiaciones de alta frecuencia, pueden viajar a distancias más largas sin desviarse y penetrar fácilmente todo tipo de tejidos y órganos, incluso en caso de fuente de radiación externa. Este tipo de radiaciones tienen un efecto devastador en el medio ambiente, es decir, la flora, la fauna y los animales. El decaimiento de Cobalto-60 (^{60}Co) a Níquel-60 (^{60}Ni) está asociada con la emisión de rayos gamma.

2.13 Fuentes de radiación

El procesamiento por radiación de materiales poliméricos implica someter los polímeros a la irradiación, generalmente en un modo continuo, para modificación de los polímeros, con fines industriales. Las principales fuentes de irradiación con el propósito de modificar la radiación de las propiedades del polímero incluyen los rayos γ de isótopos radiactivos como Co-60 (^{60}Co), haces de electrones de acelerados y rayos-X.

Los rayos γ , los haces de electrones y los rayos-X tienen diferencias importantes, pero todos transfieren energía a los átomos del material irradiado. Cuando la energía transferida es más alta que la energía de unión de un electrón orbital particular, el electrón se expulsa y el átomo se ioniza. Asimismo, cuando la energía no es lo suficientemente alta para la ionización, el electrón se eleva a un nivel de energía superior, lo que produce excitación figura 2.13.1.

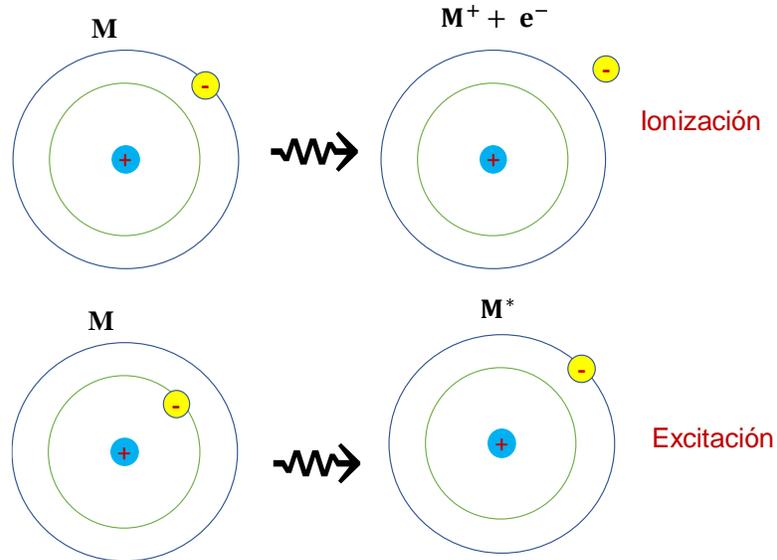


Fig. 2.133.1. Ionización y excitación.

El potencial ionizante para la mayoría de las moléculas es <15 eV, mientras que las energías de los irradiadores industriales varían de 10 a 100 MeV, por lo que la ionización es el proceso principal. El electrón generado por la ionización, llamado electrón secundario, ioniza y excita otra molécula al chocar con él. La ionización y la excitación se repiten hasta que la energía se pierde hasta el punto en que es inferior a la energía ionizante de la molécula. La figura 2.13.2 ilustra las pistas de 100 electrones con una energía inicial de 300 keV cuando se inyectan en el agua. La ionización y la excitación producidas por estos electrones proceden como una avalancha. Las especies ionizadas y excitadas creadas por irradiación inducirían varias reacciones, pero es importante señalar aquí que los materiales irradiados bajo energías, 10 MeV, no tienen radiactividad.

100 Electrons
300 keV

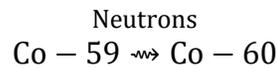
Distancia desde la superficie (μm)

Fig. 2.133.2. Simulación de Monte Carlo de pistas de 100 electrones con 300 keV de energía inyectada en agua, calculada con el código EGS4.

2.13.1 Rayos-Gamma (γ)

Como radiación electromagnética de alta energía, los rayos γ generados por la desintegración radiactiva interactúan con las moléculas de la materia que irradian a través de electrones secundarios. La energía típica de los rayos γ es de unos cientos de electronvoltios (eV), mayor que la energía de la luz ultravioleta (UV) y ligeramente mayor que la de los rayos-X. Los rayos γ ionizan la materia mediante tres procesos principales: el efecto fotoeléctrico, la dispersión de Compton y la producción de pares. En el amplio rango de energía de 1a 100 MeV, la dispersión de Compton es el principal mecanismo de absorción, en el que un fotón γ incidente pierde suficiente energía para expulsar un electrón en un átomo de la materia irradiada, y el resto de su energía se emite como un nuevo γ -fotón con menor energía.

Aunque la descomposición de otros isótopos, como el Cesio-137 (^{137}Cs), también produce rayos γ , ^{60}Co es la fuente de radiación más comúnmente utilizada para usos industriales. Las balas o gránulos radiactivos de ^{60}Co están hechos de polvos sinterizados del isótopo estable de Cobalto-59 mediante soldadura y luego de reacción nuclear (durante un período de 18 a 24 meses) a través de la absorción de neutrones en un reactor de energía nuclear:



Las cápsulas o gránulos se encapsulan en pequeños cilindros de acero resistentes a la corrosión para hacer "lápices" de origen, que se pueden transportar de forma segura en contenedores de acero inoxidable más grandes, que protegen la radiación. El Cobalto-60 decae al isótopo de Níquel-60 en estado excitado, emitiendo una partícula β negativa con una vida media de ~ 5.27 años. El estado excitado de Níquel-60 decae aún más en Níquel-60 estable, emitiendo dos fotones con energías de 1.173 y 1.333 MeV, respectivamente (Figura 2.13.1.1).

En la industria, la cantidad de radioisótopos está indicada por la unidad de radioactividad, Curie (Ci): 1 Ci de un radioisótopo se desintegra a 3.7×10^{10} / s. Cada desintegración emite un rayo γ de 2.506 MeV. Por lo tanto, la potencia de radiación de 1 Ci de ^{60}Co se calcula como:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Ci } ^{60}\text{Co} &= 3.7 \times 10^{10} / \text{s} \times 2.50 \text{ MeV} = 3.7 \times 2.5 \times 10^{16} \text{ eV/s} \\ &= 3.33 \times 10^{21} \text{ eV/h} = 0.0148 \text{ W} \end{aligned}$$

Entonces, la potencia de 1 MCi de ^{60}Co es equivalente a 14.8 kW.

La irradiación γ usando una fuente de ^{60}Co tiene una razón de dosis baja, o dosis absorbida por la materia por unidad de tiempo (en el orden de magnitud de 10^{-3} kGy/s).

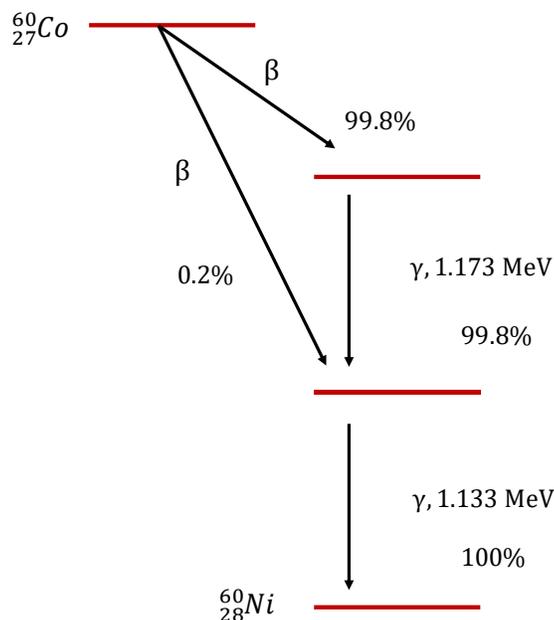


Fig. 2.13.1.1. Desintegración radiactiva de ^{60}Co .

La razón de dosis de los rayos γ es mucho más baja que la de los haces de electrones acelerados. Este es un factor limitante para el procesamiento de radiación con rayos γ .

2.14 Efecto de la radiación ionizante en polímeros

La radiación ionizante de alta energía, tal como la radiación electromagnética: (rayos-X y radiación gamma), así como las partículas aceleradas (electrones, protones, iones), se utilizan en la industria desde hace décadas para modificar las propiedades físicas y químicas de algunos materiales poliméricos. Estos tipos de radiación promueven la ionización y excitación en el material irradiado para producir radicales libres, que son especies altamente reactivas. Éstas tienden a reaccionar con los átomos vecinos, produciendo finalmente el entrecruzamiento y la degradación de las cadenas poliméricas (Bernabé, 2010).

La radiación es la única fuente de energía que puede iniciar reacciones a cualquier temperatura, incluida la temperatura ambiente, bajo cualquier presión, en cualquier fase, ya sea sólida, líquida o gas, sin el uso de catalizadores. Éstos se requieren cuando se emplean tecnologías convencionales de entrecruzamiento o vulcanización, como también se le conoce en la industria a este proceso, que involucra además presiones y temperaturas elevadas.

En particular, los polímeros presentan dos efectos principales cuando son expuestos a la radiación: **entrecruzamiento o reticulación y degradación o rompimiento**. Dependiendo de la estructura del polímero, de la cantidad de energía absorbida por unidad de masa (dosis), de la concentración, de la dispersión del agente entrecruzante y de las condiciones de irradiación: atmósfera inerte o aire y de la temperatura a la cual se efectúa la irradiación, se favorece alguno de esos efectos (Dong et al., 2015). En general la interacción de las radiaciones de alta energía como (fotones, protones, electrones acelerados, etc.) con sustancias moleculares comprenden secuencias de hechos como son: los átomos

son ionizados y excitados, emitiéndose de ello electrones secundarios con velocidades relevantes bajas, que producen más iones a lo largo de su trayectoria.

En tiempos alrededor de 10^{-12} segundos, los átomos, iones y moléculas excitadas, producen reordenamientos moleculares con la subsecuente disociación de enlaces. Esta origina radicales libres cuyas vidas dependen de su velocidad de difusión. Así los principales efectos en las macromoléculas son vía radicales libres. La disociación de los enlaces C-C y C-H conduce a resultados diferentes: degradación y reticulación respectivamente, los cuales ocurren simultáneamente pero predomina uno de ellos (Saldívar-Guerra & Vivaldo-Lima, n.d.). El efecto de la radiación en polietileno, de interés en este trabajo, es uno de los polímeros ampliamente estudiados, debido a su creciente uso en la industria; cuando este es irradiado se observan los siguientes efectos:

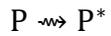
- i) Liberación de pequeñas cantidades de hidrogeno e hidrocarburos de peso molecular bajo.
- ii) Formación de enlaces C-C entre moléculas (dimerización o reticulación). Estos enlaces convierten al polímero en uno que es parcialmente insoluble e infusible, provocando incremento del peso molecular y viscosidad.
- iii) Incremento en insaturación. A dosis bajas, el grado de insaturación es proporcional a la dosis.
- iv) Destrucción de cristalinidad. El pequeño porcentaje del material presente en forma cristalina a temperatura ambiente disminuye y eventualmente desaparece con el incremento de la dosis.
- v) Cambios de color. El polietileno adquiere color amarillento.
- vi) Reacciones oxidativas. Particularmente en la superficie si la irradiación se lleva a cabo en presencia de oxígeno. El grado de cristalinidad tiene influencia en la reticulación y degradación, ya que las regiones cristalinas disminuyen el movimiento de los radicales poliméricos formados por la radiación en las regiones amorfas, provocando disturbios en los procesos de recombinación.

2.14.1 Entrecruzamiento o reticulación

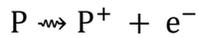
La reticulación es un proceso para formar una estructura de red tridimensional a partir de un polímero lineal. La figura 2.14.1.1 muestra un mecanismo de reacción simplificado de la química de radiación de un polímero (P). Los enlaces cruzados se forman por recombinación de radicales poliméricos. En la figura 2.14.1.2 muestra el efecto de radiación en un polímero. Por lo general, la reticulación y la escisión de la cadena principal se producen simultáneamente. Cuando el número de puntos de reticulación es dos veces mayor que el de la escisión de la cadena principal, se forma la estructura de red (reticulación) (Kumar et al., n.d.).

Reacción primaria

Excitación molecular

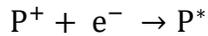


Ionización molecular

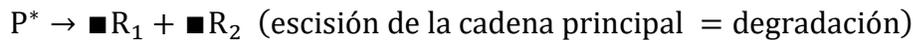


Reacción secundaria

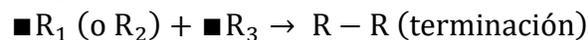
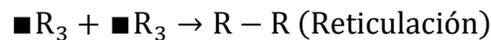
Excitación molecular por recombinación ion – electrón



Formación de radicales libres por disociación molecular



Recombinación radicalar



oxidación de polímero

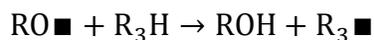
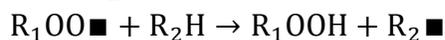
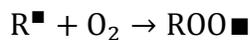


Fig. 2.14.1.1. Mecanismo de reacción en la química de radiaciones del polímero (P).

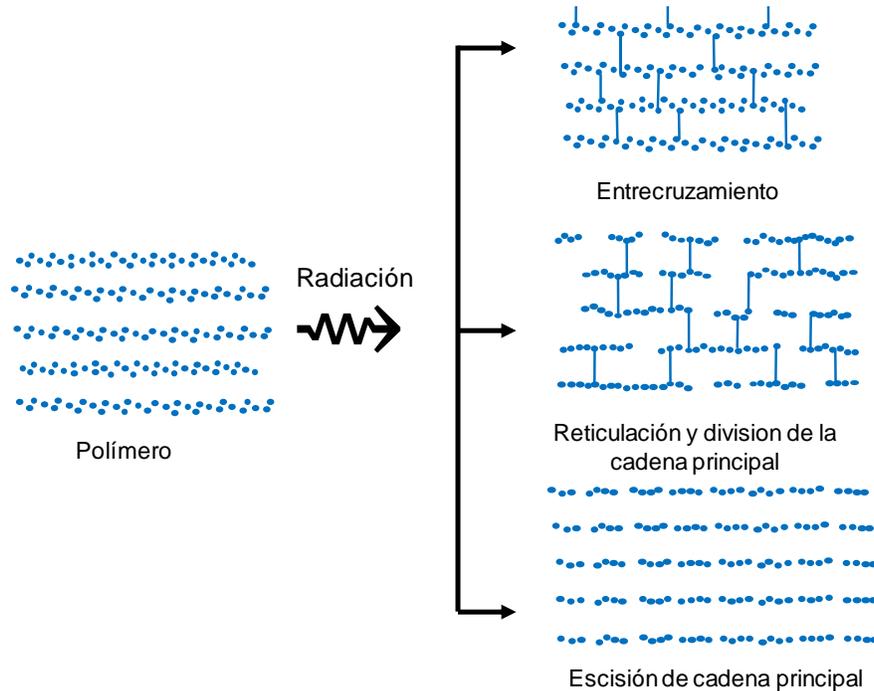


Fig. 2.14.1.2. Efecto de radiación sobre el polímero.

Hay dos tipos de enlaces cruzados, tipo H y tipo T, como se muestra en la Figura 2.14.1.3 La reticulación de tipo T es el resultado de la unión final. Los radicales poliméricos involucrados en la reticulación de tipo H son los radicales secundarios que se forman por la ruptura de la cadena lateral unida a la cadena principal o por la unión de un pequeño radical al enlace C = C insaturado en la cadena principal. La reticulación de tipo T se forma por la recombinación del radical secundario y el radical primario que se forma por la escisión de la cadena principal. El polímero flexible tiende a formar reticulación de tipo H, mientras que la reticulación de tipo T termina en un polímero rígido.

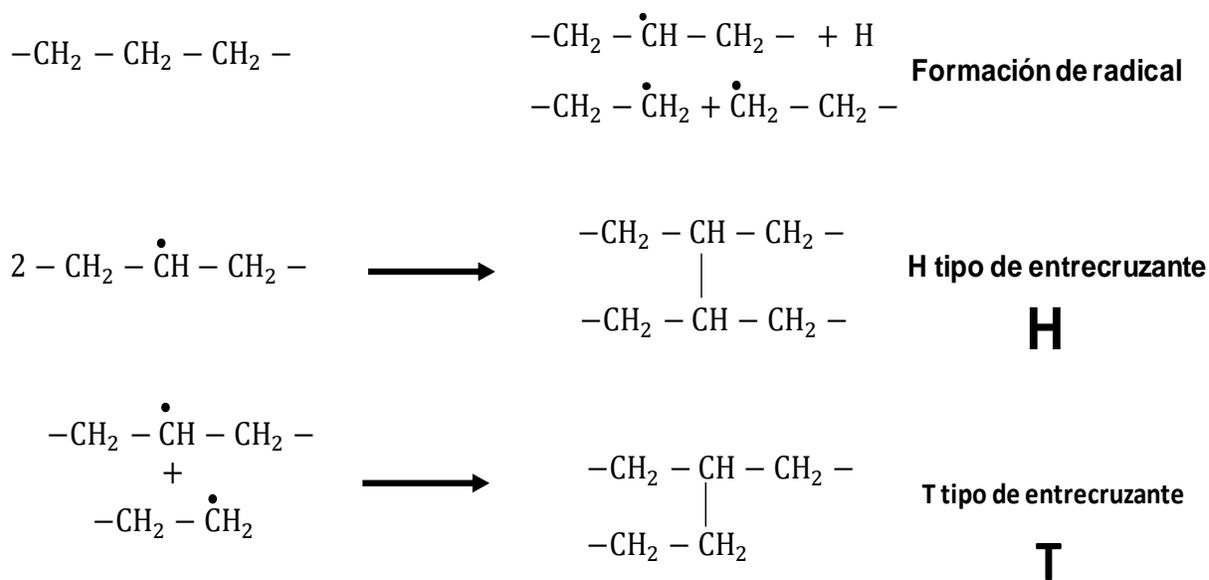


Fig. 2.14.1.3. Efecto de radiación en un polímero.

2.14.2 Degradación

Mientras que ciertos polímeros al ser reticulados muestran un incremento en el peso molecular, llegando a la formación de una red tridimensional después de la exposición a la radiación ionizante, otros polímeros al degradarse presentan una reducción en el peso molecular promedio, con los correspondientes cambios en la viscosidad y decremento de las propiedades mecánicas. Estos cambios se deben a las fracturas de la cadena principal inducidas por la radiación, con el consecuente transposiciones (spanglish) de los átomos cercanos al punto de fractura para estabilizar los grupos terminales y la liberación de grupos químicos pequeños. Estas transposiciones están determinadas por la estructura de la unidad monomérica. El rompimiento al azar de la cadena principal disminuye el peso molecular y similarmente a la reticulación, se obtienen grandes cambios en las propiedades físicas, con dosis relativamente pequeñas.

El número de escisiones o rompimientos es directamente proporcional a la dosis y ocurren al azar en la mayoría de los polímeros degradables. La tendencia a la degradación está relacionada con la ausencia de átomos de hidrógeno terciarios, enlaces C-C más débiles o enlaces fuertes como el C-F en cualquier otro lugar de la molécula.

2.15 Parámetros que influyen en la irradiación de polímeros

Uno de los principales problemas cuando se intenta preparar copolímeros de injerto es evitar reacciones secundarias, es decir, particularmente la formación de homopolímero. En el injerto por radiación, la cantidad de homopolímero que surge en el proceso está directamente relacionada con una serie de eventos que se derivan del inicio de la radiación. Por otro lado, el número y la longitud de las cadenas injertadas pueden controlarse en cierta medida por las condiciones de irradiación. (Chapiro, 1962). Los problemas más importantes para el procesamiento industrial de polímeros por radiación son los irradiadores, el manejo de materiales, la distribución de dosis y la dosis total, el rendimiento, la temperatura y la atmósfera. A continuación, se discuten las más importantes:

2.15.1 Influencia en la atmosfera durante la irradiación

Los efectos de la radiación son influenciados por el ambiente en el que se lleva a cabo la irradiación de las macromoléculas.

2.15.2 Efecto de la temperatura

La irradiación aumenta la temperatura del material tratado porque parte de la energía absorbida se consume como energía térmica. El aumento de temperatura en los materiales irradiados es proporcional a la dosis absorbida. En la siguiente ecuación, Δ es el aumento de la temperatura (en ° C), D es la dosis promedio (en kGy) y c es la capacidad térmica (en J / g ° C). (Makuuchi & Cheng, 2011) [8]

$$\Delta T = D/c$$

La capacidad térmica del agua es 4.186 J / g K, por lo que el aumento de temperatura adiabático por 10 kGy de dosis sería $1/4.186 = 2.39$ ° C. Otros materiales tienen capacidades térmicas más bajas y mayores aumentos de temperatura. Entre los materiales poliméricos, el polietileno tiene la capacidad térmica más alta (2.30 J / g ° C) y el aumento de temperatura más bajo (0.43 ° C / kGy).

La temperatura es el factor importante para controlar la cinética de la copolimerización de injerto. Con el aumento de la temperatura, el rendimiento del injerto también aumenta hasta que se alcanza un límite debido a una difusión monomérica más rápida en la columna vertebral que aumenta con el aumento de la temperatura (Martínez et al., 2010). El grado de reticulación producido en el polietileno con una dosis se incrementa con la temperatura de irradiación. Cuando la temperatura de irradiación se eleva y alcanza el punto de fusión cristalino, la cristalinidad desaparece gradualmente. El valor $G(x)$ es independiente de la temperatura de irradiación debajo de -50 ° C, mientras que arriba del mismo, $G(x)$ se eleva rápidamente; sin embargo, el efecto de la temperatura durante la medición de las propiedades mecánicas se debe a la eficiencia de reticulación y al grado de cristalinidad presente (López Usma, 2017).

2.15.3 Tasa o razón de dosis

La tasa de dosis, o la rapidez con que se administra la dosis al material irradiado, también puede tener un efecto significativo en el resultado. Por ejemplo, la reticulación y la degradación oxidativa en el

aire; una tasa de dosis más alta es más favorable para la reticulación porque puede producirse menos oxidación en un tiempo más corto (debido al control de la difusión de oxígeno). Los aceleradores de electrones industriales tienen una razón de dosis mucho más alta que los rayos γ , y ésta puede ser un factor importante para considerar al elegir entre los dos. La reticulación producida es independiente de la rapidez o razón de dosis dependiendo sólo de la dosis absorbida. No obstante, debe considerarse el efecto combinado de la dosis con el ambiente de irradiación: aire (oxígeno) y vacío (o inerte).

2.15.4 Rendimiento

La dosis de radiación se define como la cantidad de radiación absorbida por un material. La unidad de dosis estándar internacional (SI) es el Gray, que representa J/kg. Por lo tanto:

$$1\text{Gy} = \text{J/kg} = 1 \text{ W (s/kg)}$$

$$1 \text{ kGy} = 1 \text{ kW (s/kg)} = 3,600 \text{ x kW (h/kg)} = 3.6 \text{ x kW (h/t)}$$

Esto significa que 1 kW de irradiación absorbida puede producir una dosis de 1 kGy en 3.6t/h si la eficiencia de utilización de la energía de radiación es del 100%. Por lo tanto, la tasa de producción real (tasa de rendimiento en masa) viene dada por la siguiente ecuación, agregando la consideración de la eficiencia de utilización:

$$M/t = 3.6 \text{ x } f \text{ x } P/D$$

donde M/t es la tasa de producción real en la unidad de t/h, D es la dosis requerida (en kGy), f la eficiencia de utilización (sin unidades) y P la potencia del haz (en kW). Por lo tanto, el rendimiento real para el haz de electrones es directamente proporcional a la potencia del haz e inversamente proporcional a la dosis requerida. Una potencia de haz más alta tiene la ventaja de proporcionar un mayor rendimiento, que es muy importante para la producción comercial.

2.15.5 Atmósfera de oxígeno

En presencia de oxígeno, la razón de dosis tiene un efecto sobre las reacciones de los radicales libres. Si la irradiación se lleva a cabo a una dosis elevada, el oxígeno presente inicialmente en la muestra se consume rápidamente sin interacción apreciable con el proceso y se puede considerar que éste se realiza en una atmósfera casi libre de oxígeno, este es el caso de reticulación inducida por aceleradores de electrones. En cambio, cuando la irradiación se realiza en aire a una dosis baja, el consumo del oxígeno es lento, produciendo una degradación oxidativa del polímero reticulado, inhibiendo el proceso de reticulación. Además, los productos de radiólisis del aire, ozono y óxidos de nitrógeno, lo atacan también.

El tiempo de vida de los radicales libre es largo en sistemas cristalinos, de aquí que cuando el O_2 del aire penetra en la muestra después de la irradiación, reacciona continuamente con los radicales libres “congelados” y las propiedades de la muestra pueden cambiar con el tiempo.

2.15.6 Atmósfera inerte y vacío

A una dosis baja, la eficiencia de la reticulación es mayor si se irradia al vacío que en aire. Un ambiente inerte de argón o nitrógeno permite obtener resultados adecuados con dosis bajas.

2.15.7 Humedad

La humedad relativa del ambiente donde se realiza la irradiación es importante, pues al agua condensada interacciona con los óxidos de nitrógeno formados en la radiolisis del aire, dando como resultado la formación del extremadamente corrosivo HNO_3 . El grado de absorción del agua condensada depende de la porosidad del material; por otra parte, la radiolisis del agua absorbida produce H_2 y O_2 y éstos causan esfuerzos internos en la muestra, acelerando su daño. Esto resulta particularmente importante en el caso de algunos elastómeros, pues se desintegra más rápidamente con la radiación.

2.15.8 Influencia de sustancias añadidas

Una serie de sustancias, incluso cuando están presentes en pequeñas cantidades, pueden afectar fuertemente la peroxidación de la radiación. La mayoría de los antioxidantes reducen el rendimiento de la peroxidación o conducen a "períodos de inducción", pero también se puede esperar que ciertos compuestos promuevan la reacción. Esto es particularmente cierto en el caso de la "peroxidación indirecta", que ocurre si el polímero se irradia en presencia de una sustancia que genera radicales libres activos (por ejemplo, OH^\bullet , Cl^\bullet , etc.) capaces de extraer hidrógenos del polímero. La presencia de aditivos como iones metálicos, ácidos y sales inorgánicas afecta el grado de copolimerización del injerto. Por lo tanto, la reacción que ocurre entre el monómero y el polímero matriz o inicial tiene que competir con cualquier reacción entre el monómero y los aditivos.

2.15.9 Efecto de los monómeros

La reactividad de los monómeros es necesaria para el proceso de injerto, como la naturaleza del polímero inicial, que puede depender de varios factores como la naturaleza polar y estérica, la capacidad de hinchamiento del polímero en presencia de monómeros y la concentración de monómeros (Martinez, 1990).

2.15.10 Efecto del solvente

El sistema solvente actúa como portador a través del cual los monómeros pasan al área circundante del esqueleto principal del polímero inicial, en el mecanismo de injerto. Los criterios para la selección del solvente adecuado dependen de numerosos parámetros tales como la solubilidad del monómero en el solvente, las propiedades de hinchamiento de la estructura principal, la miscibilidad de los solventes (si se usa más de uno) y la generación de radicales libres en presencia de solvente.

2.16 Métodos de caracterización

La estructura molecular juega un papel importante en la determinación de las características, propiedades y comportamiento de cualquier polímero durante su uso final. La elucidación de una estructura polimérica se puede realizar de varias maneras. Desde hace muchos años, se han utilizado varias técnicas de caracterización para analizar básicamente aspectos como la composición, configuración y conformación de los grupos químicos dentro del polímero. (Carragher, 2017). Al

analizar la composición de una molécula de polímero, se puede inferir la naturaleza de los átomos en la cadena del polímero y el tipo de enlace. Luego, la configuración da una idea sobre el estado químico del polímero, el orden espacial de los grupos químicos y las características ópticas y el posible comportamiento de la molécula completa. La conformación caracteriza el estado geométrico de un polímero. Las cadenas de polímeros están formadas por secuencias de unidades químicas repetitivas que pueden organizarse de manera regular o irregular a lo largo de la columna vertebral, conformando la microestructura y la morfología de la molécula de polímero. Las alineaciones de cadenas, la orientación y los enredos en la molécula juegan un papel importante al proporcionar información valiosa durante los análisis cualitativos y cuantitativos. La caracterización de polímeros puede realizarse de varias maneras, desde las técnicas más antiguas y simples hasta las técnicas de caracterización espectroscópica más sofisticadas y completas. (Wang et al., 2015). Aquí se discuten las más importantes:

2.16.1 Análisis térmicos

Debido a que se espera que los materiales poliméricos funcionen bajo una variedad de condiciones de temperatura, las propiedades térmicas son importantes. Las investigaciones de propiedades térmicas también pueden permitir un mejor diseño de materiales que cumplan con los requisitos térmicos y también pueden proporcionar datos estructurales adicionales. La instrumentación principal involucrada en la generación del comportamiento de la propiedad térmica de los materiales incluye análisis termogravimétrico (TG, TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA), análisis termomecánico (TMA), y cromatografía de gases de pirólisis (PGC). La mayoría de estas técnicas analíticas miden la respuesta del polímero en función del tiempo, la atmósfera y la temperatura.

2.16.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC es una técnica de calorimetría sin equilibrio en la que el flujo de calor dentro o fuera del polímero se mide en función de la temperatura, la atmósfera y/o el tiempo. Esto difiere del DTA donde se mide la diferencia de temperatura entre una referencia y una muestra. Aun así, la distinción no siempre es clara.

El equipo DSC mide el flujo de calor al mantener un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra al cambiar una corriente que pasa a través de los calentadores debajo de las dos cámaras. Por ejemplo, el calentamiento de una muestra y una referencia se realiza a una velocidad predeterminada hasta que la muestra emite o consume calor. Él está programado para proporcionar una temperatura constante entre los compartimentos de referencia y de muestra.

Si ocurre una ocurrencia endotérmica, como la fusión de la muestra, la temperatura de la muestra será menor que la de la referencia. Se administra menos corriente a la muestra, y la cantidad de la disminución refleja la cantidad de energía necesaria para fundir la muestra. La cantidad de energía requerida para derretir la muestra generalmente se da como el área bajo la curva resultante.

La gráfica resultante de ΔT en función de la temperatura se conoce como termograma. La figura 2.16.1.1.1 enfatiza las regiones endotérmicas T_g (temperatura de transición vítrea) y T_m (temperatura de fusión) para una muestra de polímero que es aproximadamente 50% cristalina. Varias cosas deben tenerse en cuenta. Primero, la magnitud de la T_m es mayor que la T_g porque requiere más energía para ganar movilidad en toda la cadena que para lograr la movilidad segmentaria. Hay una pequeña región exotérmica después de la T_g que refleja una tendencia a formar micelas cristalinas cuando hay suficiente movilidad para permitir su formación.

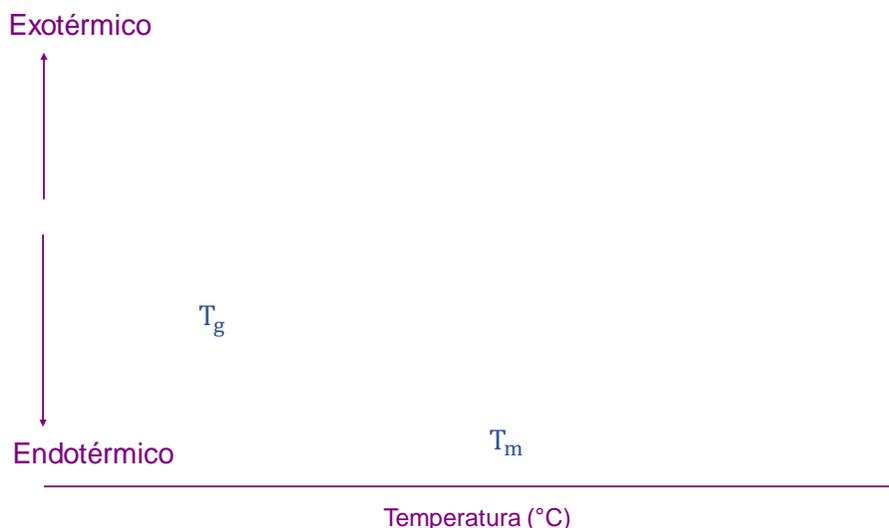


Fig. 2.16.1.1.1. Termograma DCS ilustrativo.

2.16.1.2 Análisis termogravimétricos (TGA)

En TGA, se usa un equilibrio sensible para seguir el cambio de peso de un polímero en función del tiempo, la atmósfera o la temperatura. La figura 2.16.1.2.1 muestra un termograma TGA típico para un polímero vinílico como el PE. Para tales polímeros donde hay una estabilidad de energía térmica similar del esqueleto, la disminución de TGA generalmente ocurre con un barrido descendente que comienza a aproximadamente 200 °C y se completa antes de 300 °C. Normalmente hay algún residuo que tiene un alto contenido de carbono restante a más de 1000 °C. Junto con una determinación de la estabilidad térmica del polímero, se puede usar TGA para determinar lo siguiente: (1) pureza de la muestra, (2) identificación, (3) retención de solvente, (4) velocidad de reacción, (5) energía de activación, y (6) calor de reacción.

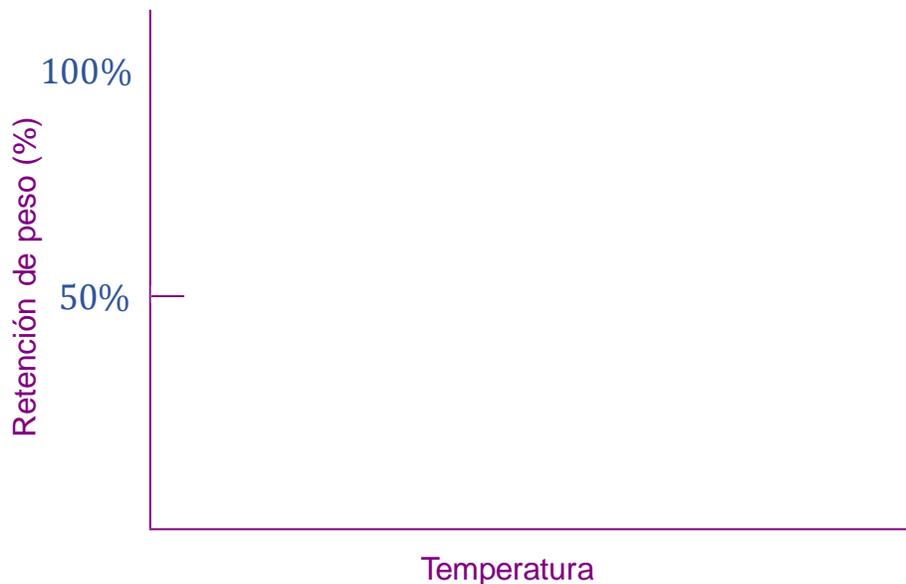


Figura 2.16.1.2.1. Termograma TGA para un polímero de vinilo típico.

2.16.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía infrarroja, IR, es una de las técnicas espectroscópicas más comunes que se utilizan actualmente para identificar la estructura del polímero. Es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. Para obtener un espectro, la muestra se coloca en un soporte de muestra y luego se pasa un rayo infrarrojo a través de la muestra. Las señales o picos que se pueden apreciar en un espectro IR corresponden a la energía absorbida por la muestra a frecuencias específicas que dependen de la estructura de la molécula. Para detectar una señal, las moléculas deben cambiar su dipolo eléctrico durante la irradiación, lo que implica la generación de movimientos específicos entre átomos y enlaces químicos. Las interacciones entre la radiación IR y las moléculas implican cambios en los dipolos moleculares asociados con vibraciones y rotaciones. Los átomos en las moléculas pueden moverse y las longitudes de los enlaces pueden variar; además, un átomo puede moverse fuera de su plano actual en movimientos de estiramiento y flexión. Las vibraciones pueden implicar un cambio en la longitud de la unión (estiramiento) o en el ángulo de unión (flexión). Dependiendo del tipo de movimiento, también hay estiramientos simétricos y asimétricos; cada uno de ellos se representa como una señal de absorción individual en la figura 2.16.2.1 (Wu & Baghdachi, 2015).

Vibraciones de estiramiento

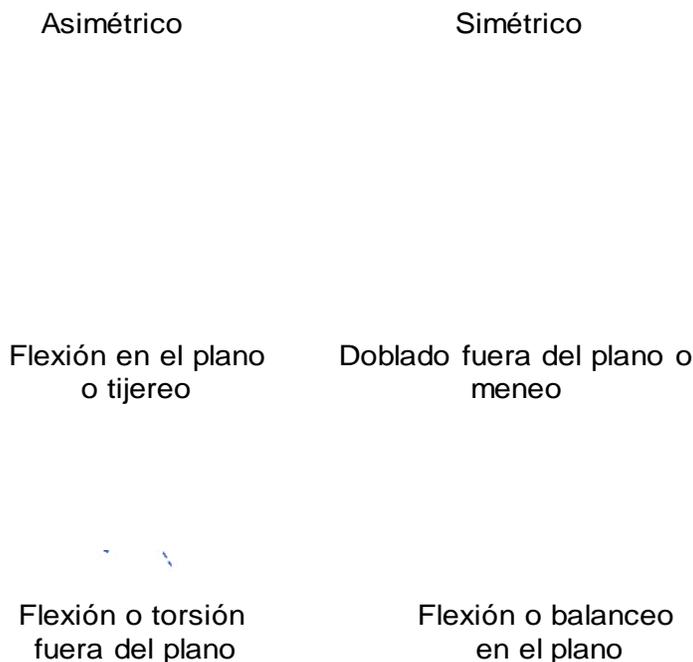


Fig. 2.16.2.1. Movimientos simétricos y asimétricos de estiramiento y flexión en enlaces químicos.

2.16.2.1 Reflectancia total atenuada (ATR)

La reflectancia total atenuada IR (ATR-IR) se utiliza para estudiar películas, recubrimientos, hilos, polvos, interfaces y soluciones. (Carragher, 2017).

Un accesorio de reflexión total atenuada funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR totalmente reflejado cuando entra en contacto con una muestra. Un haz IR se dirige a un cristal ópticamente denso con alto índice de refracción en cierto ángulo, creando una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hacia la muestra que se mantiene en contacto con el cristal. Esta onda evanescente sobresale solo unos pocos micrómetros ($0.5\text{--}5\ \mu\text{m}$) más allá de la superficie del cristal y dentro de la muestra. En consecuencia, debe haber un buen contacto entre la muestra y la superficie del cristal. La energía atenuada de cada onda evanescente se devuelve al haz IR, que luego sale en el extremo opuesto del cristal y se pasa al detector en el espectrómetro IR. El sistema genera un espectro IR como se muestra en la Figura 2.16.2.1.1.

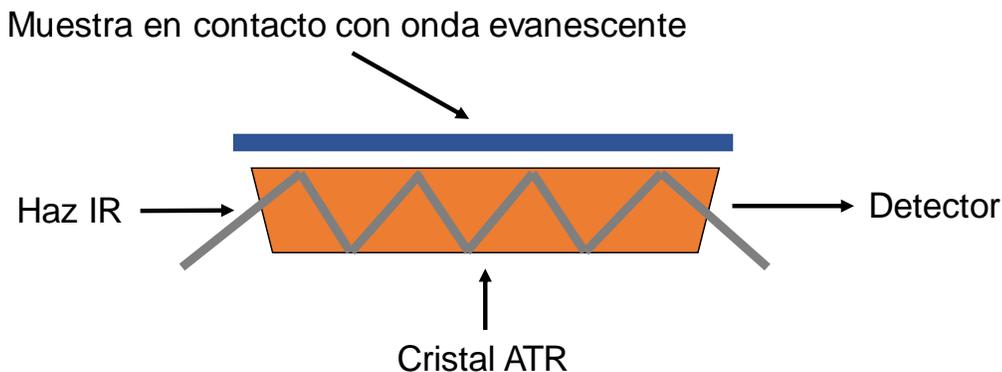


Fig. 2.16.2.1.1. Mecanismo del análisis IR por reflectancia total atenuada.

2.16.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta ampliamente utilizada para la identificación estructural de casi todos los sólidos en las condiciones adecuadas. Los difractómetros de rayos X generalmente son para una determinación de monocristales o en polvo. Los estudios de monocristales permiten la determinación absoluta de la configuración de materiales poliméricos que tienen altos grados de cristalinidad. Dichas determinaciones son costosas con respecto al tiempo debido a la complejidad de los materiales poliméricos. La espectroscopía de rayos X en polvo puede emplear muestras cristalinas más pequeñas de uno a varios cientos de nanómetros. Estos cristallitos han ampliado los perfiles de pico como resultado de una interferencia destructiva incompleta en ángulos cercanos al ángulo de Bragg definido como

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

dónde

n es el orden de una reflexión

λ la longitud de onda

d la distancia entre planos reticulados paralelos

θ el ángulo entre el haz incidente y un plano reticular conocido como el ángulo de Bragg

Esta ampliación permite la determinación del tamaño de cristalito y la distribución del tamaño. (Tenga en cuenta que este no es el tamaño de partícula).

2.16.4 Angulo de contacto

El comportamiento de una gota de líquido en una superficie es un método simple pero efectivo para caracterizar superficies. El comportamiento de la caída de líquido depende de las fuerzas cohesivas del líquido y las fuerzas adhesivas entre el líquido y la superficie. La afinidad que tiene una superficie por un líquido se conoce como su humectabilidad, y se puede cuantificar por el ángulo de contacto (θ_C). Se define geométricamente como el ángulo formado por una gota de líquido en el límite de tres fases donde se encuentran el líquido, el gas y el sólido. La relación entre el ángulo de contacto (θ_C) y las energías interfaciales entre las tres fases se define mediante la ecuación de Young: $\cos \theta_C =$

$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$, donde γ_{SV} , γ_{SL} y γ_{LV} representan las tensiones interfaciales en el sólido /vapor, interfaces sólido/líquido y líquido/vapor (Yuan & Lee, 2013).

Los ángulos de contacto pueden medirse estática o dinámicamente. Un ángulo de contacto estático refleja un sistema en equilibrio y depende en gran medida de la historia reciente de interacción. La goniometría se usa comúnmente para medir la forma de una gota de líquido sésil (libre) en una superficie sólida y determinar el ángulo de contacto (θ_C). (figura 2.16.4.1). En los términos más simples, se esperaría que una gota de agua en una superficie hidrofílica se “extendiera” mientras que en una superficie hidrofóbica se formara una gota con un el ángulo de contacto (θ_C) mayor a 90° , entonces la superficie generalmente se considera hidrófoba.

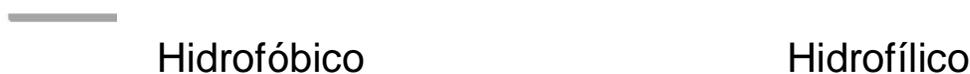


Fig. 2.16.4.1. Ilustración de ángulos de contacto estáticos en una superficie hidrofóbica e hidrofílica.

Los ángulos de contacto dinámico de avance (θ_{adv}) y retroceso (θ_{rec}) se producen cuando los límites de tres fases (sólido/líquido/vapor) se ponen en movimiento; (θ_{adv}) se mide a medida que el menisco del líquido se mueve a través de una superficie "no humectada" y (θ_{rec}) se mide posteriormente a medida que el menisco retrocede sobre la superficie ya mojada; (θ_{adv}) proporciona información sobre la naturaleza hidrofóbica o de baja energía superficial de un sólido, mientras que las propiedades hidrofílicas o de alta energía superficial de la película derivan de (θ_{rec}). La histéresis (θ_{Δ}) se define como la diferencia entre los ángulos de contacto de avance y retroceso ($\theta_{\Delta} = \theta_{adv} - \theta_{rec}$).

El análisis del ángulo de contacto es una herramienta conveniente para caracterizar superficies de polímeros injertados. Dado que los ángulos de contacto son muy sensibles a los cambios en la química de la superficie, es efectivo confirmar un injerto exitoso. En segundo lugar, el cambio temporal de los ángulos de contacto estáticos, así como la histéresis (es decir $\theta_{adv} - \theta_{rec}$) se pueden utilizar para evaluar la reestructuración de los polímeros injertados en la superficie. Si bien la histéresis puede ser indicativa de una reestructuración de la superficie, los usuarios deben ser conscientes de que también se puede atribuir a la heterogeneidad química de la superficie, la rugosidad de la superficie, la hidratación de la superficie o la contaminación de la fase sólida o líquida.

Capítulo III DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se describe el procedimiento experimental en la síntesis de esta investigación, así como los materiales, reactivos y equipos utilizados.

3.1 Materiales y reactivos

En la síntesis del sistema tipo peine de poli (ácido acrílico) injertada en el hidrogel de poli(N, N-Dimetilacrilamida) y este a su vez injertado en una película de polietileno, [PE-*g*-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc, se utilizó un monómero sensible al pH, el ácido acrílico (AAc), de carácter aniónico ($pK_a=4.25$), y la N-Dimetilacrilamida (DMAAm) ambos se adquirieron de Sigma-Aldrich, la DMAAm con un 99 % de pureza, contiene 500 ppm de hidroquinona de monometil éter como inhibidor.

Ambos monómeros se destilaron a presión reducida con el objetivo de quitar los inhibidores que contienen, posteriormente se guardaron en una botella ámbar con su respectiva etiqueta, y se dejó en refrigeración hasta su uso, el esquema general de destilación se observa en la figura 3.3.1. Entre los parámetros importantes por considerar en la síntesis, además de la estructura química, está la solubilidad de los monómeros y de los homopolímeros. El disolvente es un factor que influirá en la elección de las condiciones de proceso de síntesis, así como en la purificación en cada paso del sistema al separar los monómeros que no reaccionaron y los homopolímeros que se hayan formado como reacción secundaria, dado que ambos son productos no deseables en el sistema.

Las películas de polietileno de baja densidad LDPE, para comodidad de esta investigación se abrevió como PE se obtuvieron del proveedor Goodfellow, siendo fabricado por un proceso de alta presión que utiliza un iniciador/catalizador de radical libre y es un polímero con un alto grado de ramificación de las cadenas, es un material termoplástico comercial, semicristalino (en un 50% típicamente), blanquecino, blando, flexible, tenaz, y con 0.1 mm de espesor, se recortaron en tiras con dimensiones de 4 cm y 1.2 cm, de largo y ancho respectivamente, se lavaron con metanol, haciendo cambios de 2 a tres veces, con agitación constante durante 24 h, luego se secaron a vacío a 40°C y posteriormente fueron depositadas en una pequeña bolsa hermética, hasta su uso.

La N, N-Dimetilacrilamida (DMAAm) es un monómero líquido miscible que presenta alta hidrofiliidad. La poli (DMAAm) es soluble en agua, no se le ha detectado LSCT en el rango de temperaturas de 0 a 200°C. Este monómero ha recibido mucha atención, ya que puede ser injertado sobre polímeros e hidrogeles altamente hidrofóbicos y biocompatibles y mejorar sus propiedades mecánicas aparentes.

El homopolímero de poli (ácido acrílico) es insoluble en su monómero, el ácido acrílico, pero ambos son solubles en agua.

3.2 Síntesis del nuevo sistema tipo peine [PE-g-(*net*-DMAAm)]-comb-AAc

La síntesis se dividió en tres partes, en la primera se obtiene el copolímero de injerto (PE-g-DMAAm) en una matriz polimérica de polietileno de baja densidad (PE), en esta parte se estudiaron como variables principales: la concentración molar del monómero, el tiempo de reacción (en un baño de temperatura controlada), el porcentaje de injerto y el hinchamiento límite, la segunda parte consistió en la formación del entrecruzamiento del PE-g-DMAAm con el objetivo de formar el hidrogel PE-g-(*net*-DMAAm), aquí las dos variables estudiadas fueron: la razón de dosis (kGy), e hinchamiento límite, en la última parte se realizó el injerto tipo peine en la matriz del PE-g-(*net*-DMAAm), para así obtener el nuevo sistema tipo peine PE-g-(*net*-DMAAm)]-comb-AAc, el monómero utilizado fue el ácido acrílico (AAc) y las variables estudiadas consistieron en: la concentración molar del monómero, el tiempo de reacción, la razón de dosis (kGy/h), el hinchamiento límite y el pH crítico. Para conocer la dosis que incide sobre las películas de PE, se realizó la Dosimetría de Fricke. Finalmente, los materiales obtenidos en cada paso se caracterizaron mediante las técnicas analíticas, químicas, fisicoquímicas, térmicas y espectroscópicas. En el esquema siguiente (figura 3.2.1) se ilustra de forma general, la matriz idealizada del material obtenido.

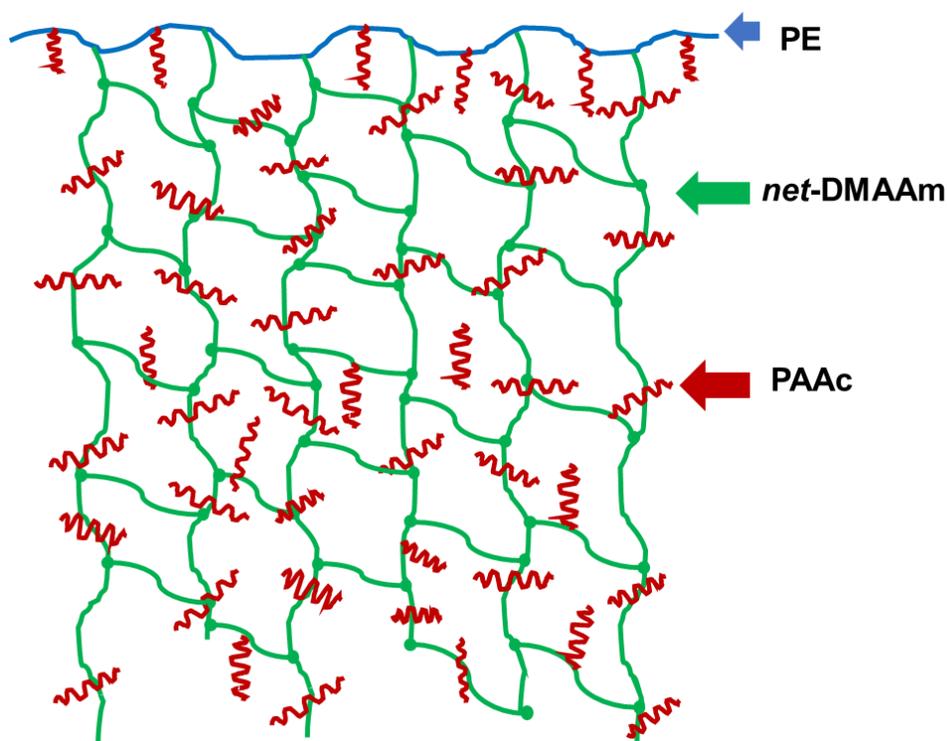


Fig. 3.2.1. Esquema general del sistema final obtenido de [PE-g-(*net*-DMAAm)-comb-AAc].

El esquema (figura 3.2.2.) muestra los tres pasos que se siguieron para la síntesis final del sistema tipo peine [PE-g-(*net*-DMAAm)]-comb-AAc, así también se describen las metodologías seguidas en cada una de las síntesis.

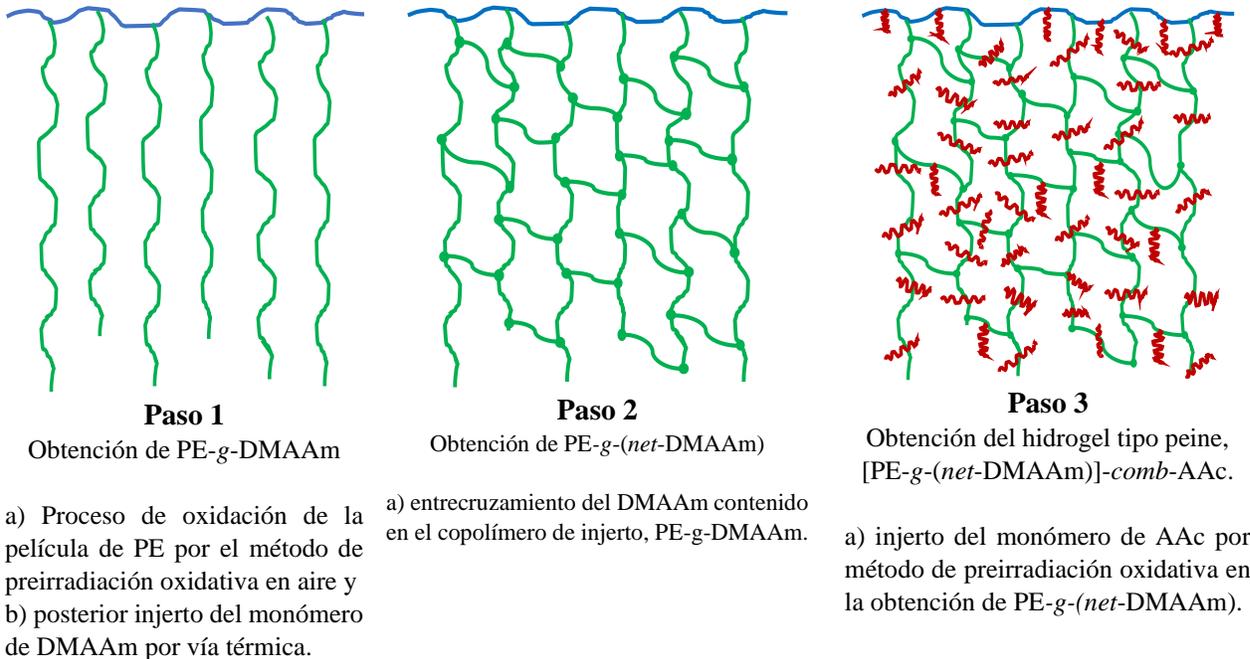


Fig. 3.2.2. Esquema de síntesis [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc.

En el primer paso se obtiene el copolímero de injerto PE-g-DMAAm, usando el monómero de N, N-Dimetilacrilamida, DMAAm, en las películas de polietileno (PE), mediante el método de preirradiación oxidativa en aire, para que ocurra la reacción del injerto de la DMAAm en el PE se requiere de temperatura. La síntesis se realizó bajo las condiciones estudiadas con anterioridad.

Para el segundo paso, el copolímero de injerto, PE-g-DMAAm, se entrecruza en agua bidestilada utilizando radiación gamma, en ausencia de oxígeno y se obtiene el hidrogel de DMAAm injertado en la película de polietileno, PE-g-(net-DMAAm).

En la tercera etapa se injertaron ramificaciones de ácido acrílico, (AAc), en el hidrogel de poli (N,N-Dimetilacrilamida) previamente también obtenido mediante el método de preirradiación oxidativa en aire, usando radiación gamma, generando así el hidrogel tipo peine, [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc.

El injerto del monómero de DMAAm se realizó a diferentes tiempos de reacción, manteniendo fija la dosis de radiación y la concentración. El objetivo fue encontrar las condiciones óptimas de injerto de DMAAm en el sistema.

3.2.1 Sistema de destilación a vacío para destilar los monómeros DMAAm y AAc.

Los monómeros se purificaron a través de una destilación a vacío, 40 mm Hg y 20°C (esquema 3.2.1.1), con el objetivo de eliminar las impurezas y el inhibidor; para ello se siguieron estos pasos:

- Se agrega el monómero (DMAAm o el AAc) en un matraz fondo redondo, no exceder del 50 % en volumen, y añadir un agitador magnético.
- Poner el matraz en sobre un contenedor que contiene aceite de silicona.
- Encender la parrilla de calentamiento (70°C) con agitación (35-40) rpm, para agitar el monómero y abrir la llave de agua para que circule el refrigerante.
- Dejar la temperatura del aceite de silicona entre (45-50) °C, a esa temperatura se enciende la bomba de vacío y se abre poco a poco la válvula para que entre el vacío en el sistema.
- Una vez que empiece a destilar y que se vea transparente el destilado, cambiar el matraz en donde va la cabeza, por el que va a recibir el destilado. La temperatura en el termómetro debe estar entre (30-35) °C.
- Terminado la destilación, el monómero (DMAAm, AAC) se añade en un frasco color ámbar, alrededor de la tapa sellarlo con papel Parafilm y ponerlo en refrigeración hasta su uso.

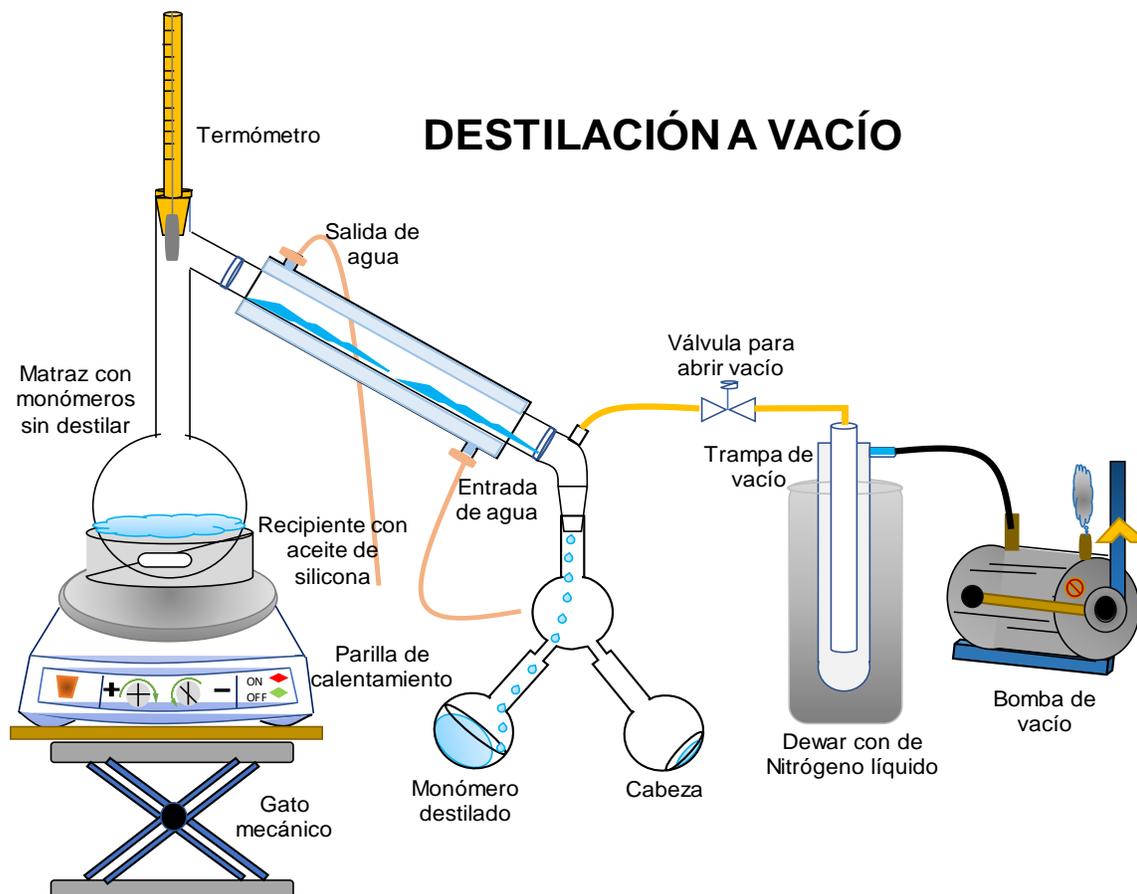


Fig. 3.2.1.1. Sistema de destilación a vacío de los monómeros (DMAAm/AAC).

3.2.2 Dosimetría

La dosimetría nos permite tener una medida cuantitativa de la intensidad de irradiación en un punto dado, a través de la medición de los cambios físicos y químicos que producen la energía depositada por la radiación de un sistema. La dosimetría se clasifica comúnmente en absoluta o primaria y relativa o secundaria. En la dosimetría absoluta se hace una medición directa de la dosis y en dosimetría relativa, la respuesta a la radiación absorbida se conoce por comparación de dosímetros primarios. Los secundarios son aquéllos que experimentan un cambio en una variable química como ejemplo una reacción de oxidación o reducción. De los secundarios, el más utilizado es el dosímetro de Fricke, donde una reacción de oxidación de los iones ferrosos (Fe^{2+}) se lleva a cabo produciendo iones férricos (Fe^{3+}). La concentración de iones férricos se puede determinar mediante espectrofotometría ultravioleta (UV), el espectro resultante presenta un pico de absorción máximo a 304 nm, mientras que los iones ferrosos no absorben en esta longitud de onda.

La unidad de la dosis absorbida es el Gray (Gy), que corresponde a la absorción de un Joule de energía ionizante en un kilogramo de material irradiado, y la unidad de la razón de dosis está dada en Gy por unidad de tiempo.

3.2.2.1 Dosimetría Fricke

La dosimetría Fricke, se realizó en el Laboratorio de Macromoléculas II, Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, utilizando la fuente de irradiación Gammabeam 651PT, después de realizarse la recarga con nuevos lápices de ^{60}Co ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, procedimiento que se siguió se describe a continuación.

La dosimetría se realizó el 12 de septiembre del 2019 en las posiciones de interés de esta investigación, la figura 3.2.2.1.1 muestra la mediación de interés (marcados en rojo).

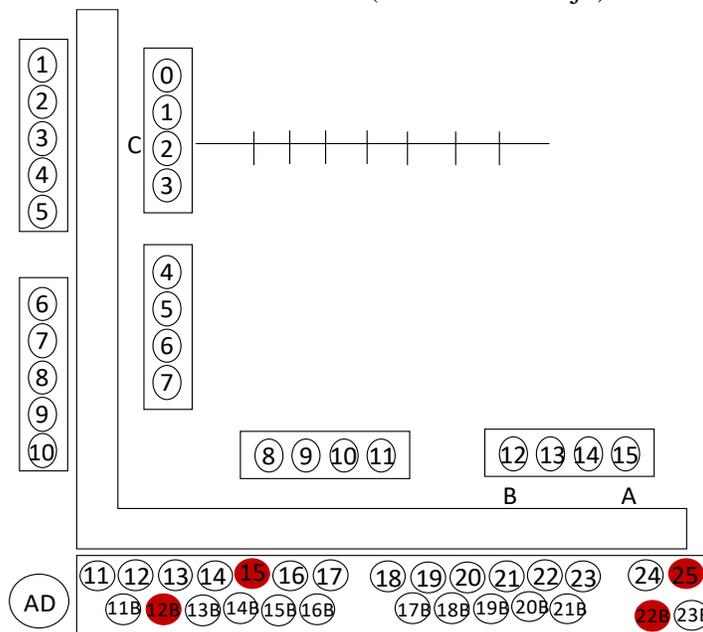


Fig. 3.2.2.1.1. Diagrama de posiciones en el irradiador de Gammabeam 651PT.

Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Se prepararon soluciones en agua tridestilada utilizando reactivos químicos de la marca Sigma-Aldrich, grado analítico ($\geq 99\%$), de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) = $0.278 \frac{\text{g}}{\text{L}}$, $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ ($1 \times 10^{-2} \text{M}$) = $2.5 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ y H_2SO_4 ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) = $0.3 \frac{\text{mL}}{\text{L}}$, estas soluciones se prepararon el mismo día de la dosimetría. La solución de Fricke es sensible a la luz ultravioleta, por lo tanto, la preparación se guardó en un cuarto oscuro y se protegió de la luz del ambiente al momento de ser irradiada, con papel de aluminio.
2. Se utilizó material de vidrio (tubos de ensayo pyrex) muy limpios, estos se lavaron con mezcla sulfocrómica y después con agua tridestilada y se colocaron en una mufla con calentamiento cercano a los 600°C con la finalidad de eliminar las impurezas.
3. Se determinó el valor de absortividad molar del Fe^{3+} , mediante una curva de calibración de la manera siguiente; se prepararon disoluciones de sulfato ferroamoniaco $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ en medio ácido, con una concentración igual al dosímetro de Fricke de (0.4 mol/dm^3 de ácido sulfúrico). Se realizaron varias disoluciones, cuyas concentraciones se encuentran en el intervalo de 1×10^{-4} a $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, ya que se estimó que la formación de Fe^{3+} en las muestras irradiadas del dosímetro de Fricke se encuentra en ese intervalo. Las medidas de la absorbancia del ion Fe^{3+} fueron hechas en un equipo UV-Vis Specord 200/plus Analytikjena, a 304 nm , se usó una celda de cuarzo.
4. Los cálculos para determinar la dosis absorbida mediante el dosímetro de Fricke fueron realizados mediante la ecuación siguiente: (Albarrán Sánchez et al., 2017).

$$I = \frac{N(\Delta \text{DO})100}{\epsilon \rho 10^3 G(\text{Fe}^{+3})f_l} \quad (3.3.2.1)$$

Donde:

N es el número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas por mol^{-1}), **ΔOD** es el cambio de la densidad óptica entre el dosímetro irradiado y no irradiado a 304 nm . El término ϵ equivale a $2176 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (absortividad molar), $\rho = 1.024 \text{ g cm}^{-3}$, **G** es el rendimiento radioquímico de formación de Fe^{3+} y tiene un valor igual a $15.45 \text{ moléculas/100 eV}$. El factor **f** es $6.2415 \times 10^{15} \text{ eV cm}^{-1}$, el cual es un factor de conversión de eV cm^{-1} a Gy , y la longitud **l** del paso óptico fue de 1 cm . Considerando los términos referidos, la concentración de iones férricos se determinó a 304 nm mediante espectrofotometría UV.

5. Una vez obtenido todo esto, las soluciones se agregaron a las ampollitas y se colocaron en las posiciones descritas en la figura 3.2.2.1. En diferentes tiempos por duplicado, (10, 15, 20 y 25 min).

Los resultados obtenidos se muestran en la parte de anexos.

3.3 Síntesis del copolímero de injerto PE-g-DMAAm, mediante radiación gamma

La síntesis del copolímero de injerto PE-g-DMAAm involucra una combinación de dos pasos; en el primer paso, la película de polietileno se irradia con rayos gamma en presencia de aire, los radicales libres generados en el polímero reaccionan con el oxígeno presente para formar peróxidos e hidroperóxidos y, en el segundo paso, la película de polietileno irradiado se pone en contacto con el monómero en solución acuosa a una temperatura suficientemente alta para romper los enlaces formados por los peróxidos e hidroperóxidos y formar los radicales por descomposición térmica. Estos radicales inician el injerto de DMAAm al estar en contacto con el monómero. El procedimiento experimental y esquema general se describe a continuación;

1. Se preparan ampollitas de vidrio marca Pyrex, para ello se toman tubos de ensayos con diámetro de 1.5 cm, se colocan dentro las películas de PE de 1.2 x 4.0 cm previamente pesadas, después se utilizan tubos de vidrio de 0.8 cm de diámetro y 15 cm de longitud, se sellan quedando de forma como se muestra en el esquema general figura 3.3.1. Después se mandan a irradiar en una fuente de cobalto 60 a una razón de dosis de 10 kGy/h con una razón de dosis I_t : 8.38 kGy/h durante un tiempo de 72 min, en presencia de oxígeno, para que se formen los peróxidos e hidroperóxidos principalmente.
2. Una vez irradiadas las ampollitas con las muestras, en presencia de aire, las películas de PE generan radicales libres causado por la excitación de las moléculas al ser irradiados. Lo que se sigue es preparar una solución de N-Dimetilacrilamida en agua bidestilada (10% V/V), se colocan 7mL de esta solución dentro de la ampollita que contiene la película de polietileno irradiada, el volumen de la solución acuosa del monómero debe ser suficiente para cubrir la película.
3. Posteriormente, la solución contenida en la ampollita de vidrio se desgasifica o se burbujea con argón (Ar) por 15 min, esto con el objetivo de desplazar el oxígeno contenido en la ampollita y el disuelto en la solución acuosa.
4. Una vez desgasificada la solución contenida en la ampollita y sin suspender el flujo de gas argón la ampollita se sella con ayuda de un soplete.
5. Las ampollitas selladas se introducen en un baño de temperatura controlada a 60°C a diferentes tiempos (h), esto para obtener diferentes porcentajes de injerto de DMAAm en la película de PE.
6. Después de un tiempo transcurrido por ejemplo (30, 60, 120, 240, etc. minutos) se sacan de las ampollitas de vidrio que contienen el copolímero de injerto de PE-g-DMAAm y se abren rompiendo la punta con ayuda de un soplete.
7. El exceso de homopolímero de PDMAAm, que se formó como reacción secundaria a la reacción de injerto y que queda presente en forma de solución muy viscosa o en forma de gel se separa físicamente de la película del copolímero obtenido. La película de copolímero de injerto, PE-g-

DMAAm se extrae inmediatamente de estas soluciones viscosas o cuando queda inmersa en el gel se extrae con firmeza por medio de unas pinzas sin maltratar la película y retirando el homopolímero que se pueda desprender de ellas sin forzar esta acción.

8. A la película de copolímero de injerto se le extrae el homopolímero de PDMAAm que no se injertó en la película de PE, pero que puede estar entre las cadenas injertadas y el monómero de DMAAm que no reaccionó, por medio de metanol y agua destilada, colocando la película en un frasco con agua bidestilada por un periodo de 24h con agitación continua para solubilizar el homopolímero no injertado y el monómero que no reacciona. Este proceso se efectúa en periodos de 6 a 8 h, se cambia el agua bidestilada continuamente hasta alcanzar un periodo de 24 o 48 hrs según sea necesario. Después se realiza una segunda extracción con metanol por 8 h para asegurar que no queden residuos y desplazar el agua dentro de la estructura y así facilitar que la muestra se pueda secar más rápidamente.
9. La muestra, se coloca en una estufa de vacío en periodos de 2 o 4 h, para que el disolvente que se encuentra dentro de la estructura, copolímero de injerto se evapore a 40 °C hasta que el copolímero alcance un peso constante.
10. El por ciento de injerto se determina como el incremento de porcentaje en masa. Donde W_0 inicial corresponde al peso de la película de polietileno antes del proceso de injerto y W_f final corresponde al peso de la película de PE injertada con N, N-Dimetilacrilamida, es decir:

$$(\%_{\text{peso}})\text{Injerto DMAAm} = \left[\frac{W_f - W_0}{W_0} \right] \times 100$$

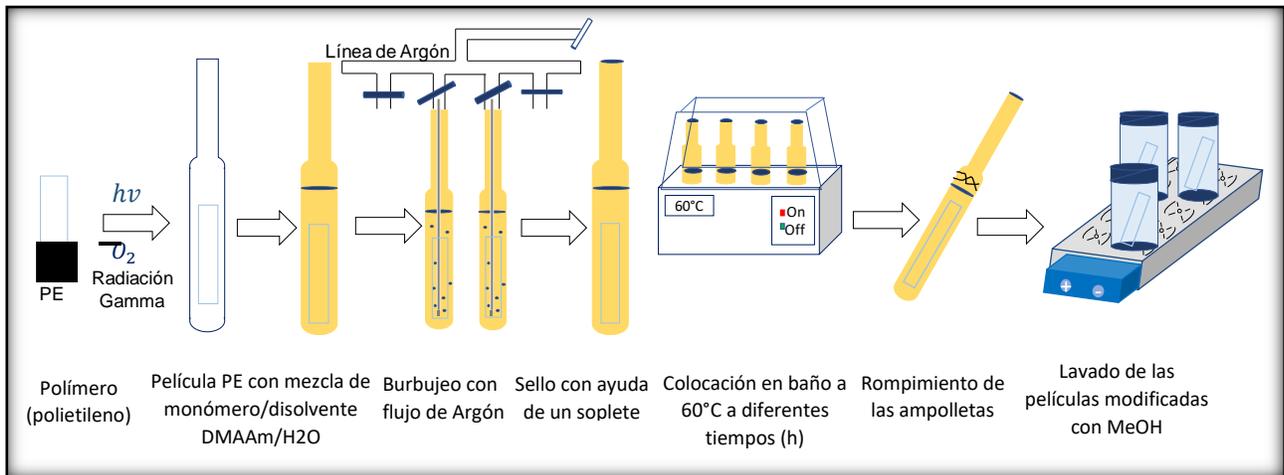


Fig. 3.3.1. Esquema general del procedimiento experimental, paso I.

3.4 Formación del hidrogel PE-g-(*net*-DMAAm) por radiación gamma

El entrecruzamiento de las cadenas lineales de la PDMAAm injertadas en la película de polietileno se realiza en agua bidestilada. El procedimiento experimental y esquema general, figura 3.4.1 se describe a continuación:

1. La película del copolímero de PE-g-DMAAm se coloca dentro de una ampolleta de vidrio Pyrex, ver figura 3.4.1.
2. A la ampolleta que contiene la película de copolímero se le agrega 8 ml de agua bidestilada, un volumen suficiente para cubrir la película.
3. El agua contenida en la ampolleta se satura con argón por 15 minutos, para desplazar el oxígeno disuelto.
4. Una vez desplazado el oxígeno disuelto en el agua, la ampolleta de vidrio se sella con ayuda de un soplete sin retirar el flujo de argón.
5. Después se mandan a irradiar en una fuente de cobalto 60 a una tasa de dosis I_t : 8.38 kGy/h y la razón de dosis donde se varia de (2 a 10 kGy) condiciones en las que se realizará el proceso de entrecruzamiento.
6. Una vez que la película se irradia se obtiene el hidrogel de DMAAm injertado en la película de PE. La película entrecruzada se extrae de la ampolleta; se agita en metanol por un par de horas para desplazar el agua del interior de la película por el metanol, que es un disolvente más fácil de retirar.
7. La película entrecruzada se seca en estufa de vacío a 40°C hasta alcanzar un peso constante.
8. La película se deja en desecador para que no gane peso por absorción de agua del ambiente. En este proceso la masa se conserva constante.

Los resultados se muestran más adelante.

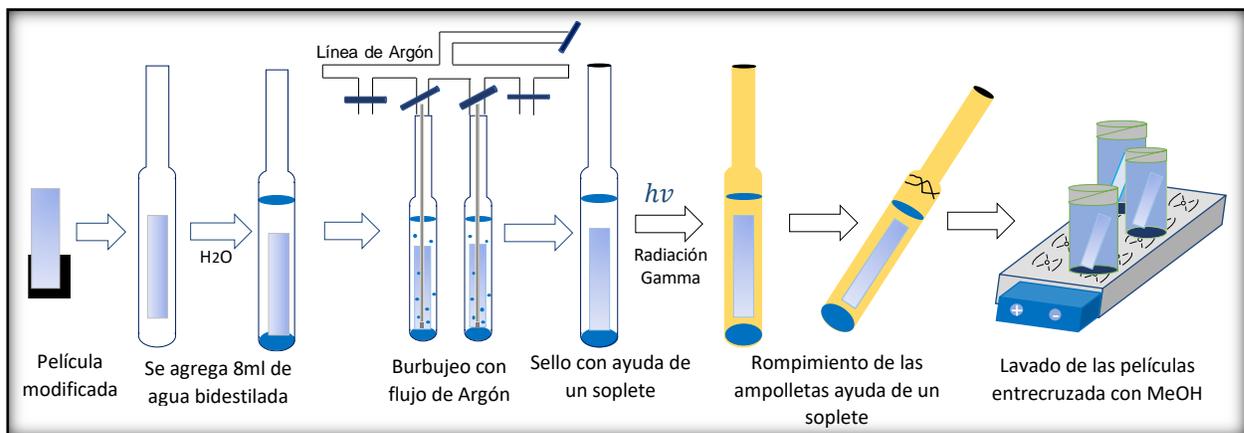


Fig. 3.4.1. Esquema general del procedimiento experimental, paso II.

3.5 Injerto tipo peine de ácido acrílico (AAc) en el hidrogel de PE-g-(*net*-DMAAm) por radiación gamma

El monómero de AAc se injertó en la película del PE-g-(*net*-DMAAm) por el método de preirradiación oxidativa, este proceso genera el sistema tipo peine, [PE-g-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc. El procedimiento experimental que se siguió fue:

1. Se colocan las películas de PE-g-(*net*-DMAAm), previamente pesadas en ampollitas de vidrio Pyrex, estas se envían a irradiar a una razón de dosis de $I = 7.75$ kGy/h y a dosis de (2,4 ,6, y 8) kGy en aire, ver esquema 3.5.1.
2. Se prepara una solución diluida de ácido acrílico en agua a diferentes proporciones (3, 5, 10, 12 y 15) % (V/V) en volumen 8 mL. Se mezclan perfectamente, dando una solución homogénea y se agregan 8ml de esta solución en la ampollita que contiene la película de PE-g-(*net*-DMAAm) previamente irradiada, el volumen es suficiente para cubrir la película.
3. La solución contenida en la ampollita de vidrio con la película de PE-g-(*net*-DMAAm) se burbujea con argón durante 15 min. Este proceso tiene por objetivo desplazar el oxígeno contenido en la ampollita y el disuelto en la solución acuosa.
4. Una vez terminado el tiempo de desgasificación en la ampollita y sin suspender en flujo de argón se sella con ayuda de un soplete, estas se introducen en un baño de calentamiento de temperatura constante a 60 °C, a diferentes tiempos de reacción, es decir (30, 90, 120 y 150) min con el objetivo de obtener diferentes porcentajes de injertos.
5. Después del tiempo transcurrido se sacan las ampollitas del calentamiento y se abren rompiendo las puntas con ayuda de un soplete.
6. El nuevo sistema tipo peine [PE-g-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc se extrae inmediatamente del exceso de homopolímero de PAAc, que se formó en la reacción en forma de soluciones muy viscosas o en forma de gel, se extrae con firmeza por medio de unas pinzas sin maltratar la película y retirando el homopolímero que se pueda desprender de ellas sin forzar esta acción.
7. En un frasco con agua bidestilada se coloca la película por un periodo de 24 h con agitación continua. Este proceso se efectúa en periodos 8 o 10 h, se cambia el agua bidestilada continuamente hasta alcanzar un periodo de 24 o 48 h según sea necesario. Después se realiza una segunda extracción con metanol por 8 h para asegurar que no queden otros residuos y desplazar el agua dentro de la estructura.
8. Una vez lavada la película se seca en una estufa de vacío a 40°C, en un periodo de (3-4) h, hasta alcanzar un peso constante.

Se determina el grado de injerto del poli (AAc). Esto es, se pesa y se obtiene el incremento de masa del sistema debido al injerto de poli (AAc). Se calcula de la misma fórmula que se obtuvo el grado de injerto de DMAAm en PE.

$$(\%_{\text{peso}})\text{Injerto de PAAc} = \left[\frac{W_f - W_i}{W_i} \right] \times 100 \quad (3.6.1)$$

Donde W_f es el peso final del injerto de PAAc, y W_i es el peso inicial del hidrogel entrecruzado PE-g-(net-DMAAm).

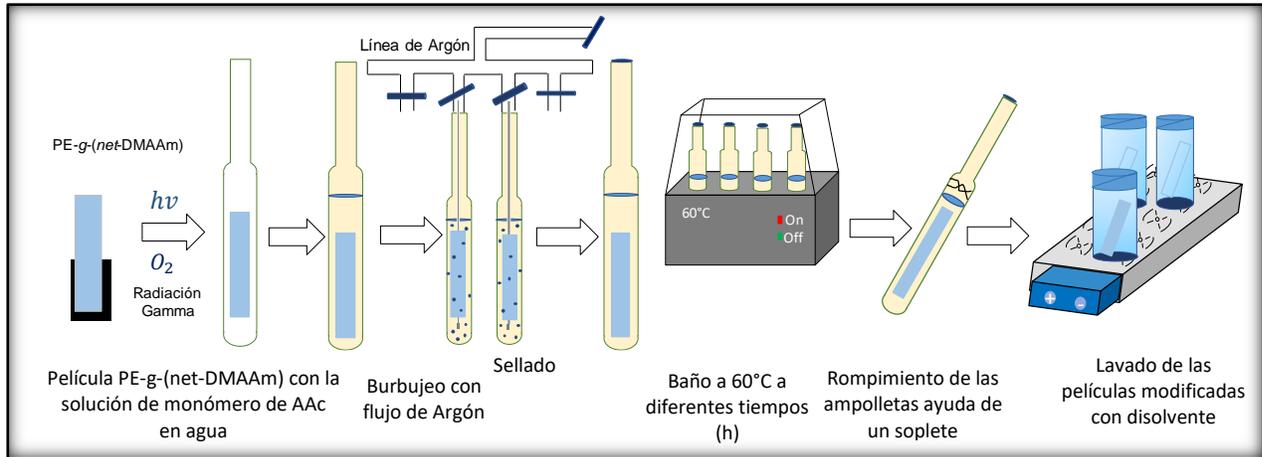


Fig. 3.5.1. Esquema general del procedimiento experimental, paso III.

3.6 Caracterización de los sistemas sintetizados

La caracterización de los materiales obtenidos en cada etapa de la experimentación fue analizada por su hinchamiento límite, sensibilidad al pH, cambio de dimensiones físicas; su composición química fue determinada por (FTIR-ATR), su grado de cristalinidad por difracción de rayos X, y sus propiedades térmicas por (DSC y TGA), lo anterior se describe en breve.

3.6.1 Determinación de hinchamiento máximo en agua de los sistemas sintetizados

La determinación del tiempo de hinchamiento máximo (límite o al equilibrio) se realizó de la siguiente manera, igual para los tres sistemas:

1. Se seleccionan las muestras, dos películas de copolímero de injerto, PE-g-DMAAM, con un porcentaje de injerto de DMAAm de 34.87% en peso, irradiadas a 10 kGy, dos películas entrecruzadas, PE-g-(net-DMAAm) (34.87%), entrecruzadas a diferentes dosis, (3, 5, 8 y 10) kGy, y la película de hidrogel tipo peine, [PE-g-(net-DMAAm)(26.10%)]-comb-AAc(26.79%) irradiadas a diferentes dosis, (2, 4, 6, y 8) kGy.
2. Las muestras se secan en estufa de vacío a 35°C y se pesan hasta alcanzar un peso constante antes de iniciar el procedimiento de hinchamiento.

3. Cada muestra se sumerge en un frasco con agua bidestilada que previamente se colocó dentro de un baño a temperatura de 25°C. La muestra se deja dentro del frasco a temperatura controlada durante intervalos de tiempo predeterminados (al inicio 3 y después por 5 minutos, 10 min, y así sucesivamente).
4. Una vez alcanzado el tiempo determinado (3 min) se retira del frasco con agua y se coloca en un papel de absorción para absorber el exceso de agua
5. Inmediatamente se registra el peso, después se sumerge de nuevo en el frasco con agua en la temperatura controlada, este procedimiento se repite hasta que se observe que no haya variación de peso.
6. El porcentaje de hinchamiento se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$(\%_{\text{peso}})\text{Hinchamiento} = \left[\frac{W_b - W_a}{W_a} \right] \times 100 \quad (3.6.1).$$

Donde W_b es el peso final del hinchamiento y W_a es el peso inicial de las películas.

Los resultados obtenidos se muestran en el apartado de resultados y discusión.

3.6.2 Caracterización por cambio de dimensiones físicas

El copolímero PP-g-DMAAm y del hidrogel tipo peine PE-g-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc pueden ser superficial o en masa dependiendo de las condiciones de radiación utilizadas. La determinación del cambio en espesor y el cambio en área inicial de la película antes y después del proceso de injerto nos indica si el injerto es en superficie o en masa. Si hay cambios en el espesor, pero no en el área inicial de la película de polietileno, el injerto sólo se llevó a cabo en la superficie; pero si hay cambios tanto en el espesor como en el área, esto significa que el injerto llevó a cabo tanto en la superficie como en la masa de la película.

Las películas de injerto, PP-g-DMAAm, PE-g-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc después de la reacción de injerto presentan una apariencia opaca, cambios en las dimensiones físicas y una mayor rigidez dependen del porcentaje de injerto obtenido en cada caso.

Las películas hinchadas son flexibles, por lo cual se colocan entre dos cubreobjetos, para obtener las películas planas, estas se secan en estufa de vacío a 35°C hasta llegar a un peso constante.

Las medidas de espesor y cambio de área se realizaron de la siguiente forma,

1. El espesor de las películas de polietileno se midió antes del proceso de injerto. El espesor inicial promedio fue de 0.10 mm.
2. El área de las películas de PE se midió antes del proceso de injerto. Las películas de PE sin injertar se cortaron en forma de rectángulos de 1.2 x 4.0 cm de ancho y largo respectivamente. Con estos datos se calculó el área inicial ($A_0 = l \times l$) y fue igual a 4.8 cm².

3. Los cambios tanto en el espesor como en el área de la película se midieron después del proceso de injerto y con un vernier digital, Electronical Digital Caliper, Fowler& NSK (MAX-CAL) con escala en milímetros (*mm*) y en pulgadas (*in*).

El cambio de área se calcula como el porcentaje total de cambio de área con referencia al área inicial,

$$\Delta\text{Area (\%)} = \frac{[A_f - A_i]}{A_i} \times 100 \quad (3.6.2)$$

Donde A_i es el área inicial de la película sin injertar y A_f es el área de las películas injertadas,

Los resultados de las películas analizadas se discuten en el capítulo de resultados y discusión.

3.6.3 Caracterización del copolímero de injerto por difracción de rayos-X, (WAXD)

Los espectros de difracción de rayos-X de amplio ángulo, WAXD, (Wide Angle X-ray Diffraction) de las películas de: polietileno, PE, y del copolímero de injerto, PE-*g*-DMAAm (41.42 %), se obtuvieron utilizando el difractómetro Bruker AXS D8-Advanced, para análisis de polvo, a 35kV y 30 mA con fuente de radiación a la longitud del cobre $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.5406nm$, $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1.54443 nm$, ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Los espectros de difracción de rayos-X fueron grabados a partir de 15° hasta 40° y los datos de 2θ se adquirieron con una velocidad de barrido de 0.020°/1.2s en modo continuo.

El ángulo de difracción (2θ) correspondiente de cada pico, está relacionado con las distancias interplanares (d_{hkl}) donde hkl corresponden a los índices de Miller, el cual permite indexarlo y relacionarlo con los planos de un sistema cristalino y los parámetros de red, utilizando la ecuación de la ley de Bragg, $\lambda = 2d \text{ sen } \theta$, y la intensidad de difracción máxima está relacionada a la fuerza de difracción de aquellas difracciones de la muestra. Los datos de rayos-X se obtuvieron en función de 2θ versus intensidad. Las distancias interplanares (d) y la cristalinidad (x %) fueron evaluadas a partir de perfiles utilizando el software MDI Jade 5.

La cristalinidad se calculó como el cociente del área de la intensidad bajo los picos de cristalinidad sobre el blanco de la intensidad total.

Los resultados de las muestras analizadas se discuten en el capítulo de resultados y discusión.

3.6.4 Caracterización espectroscópica por (FTIR-ATR)

Los espectros de infrarrojos con reflectancia total atenuada, FTIR-ATR, de las muestras: película de PE sin irradiar; película del copolímero de injerto, PE-*g*-DMAAm (30.36 %) irradiada a 10 kGy; película entrecruzada del copolímero de injerto, PE-*g*-(*net*-DMAAm)(30.45%) entrecruzada a 5 kGy, y la película de hidrogel tipo peine, [PE-*g*-(*net*-DMAAm)(30.45%)]-*comb*-AAc (28.62%) irradiada a 4 kGy, se obtuvieron en el espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instrumets) adaptado con el accesorio (cristal de Ge) de reflectancia total atenuada (ATR) y con punta de diamante. Ubicado en el departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica dentro del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

Las películas se colocan sobre el cristal de Ge y con la punta de diamante se ejerce una presión (de acuerdo con el equipo de aproximadamente a un (60 a 80) % en algún punto seleccionado de las películas.

Los espectros de cada una de las películas seleccionadas se registraron en el intervalo de 4000-600 cm^{-1} a temperatura ambiente. Las señales que se busca identificar son: la presencia de las frecuencias características de los enlaces C-H, del PE, grupos carbonilos C=O, enlaces N-H₂ del DMAAm al ser injertado en el PE, y las frecuencias características de los grupos carboxílicos del PAAc en el injerto tipo peine, así como los desplazamientos de frecuencias por la interacción vía puentes de hidrógeno entre DMAAm-PAAc y PAAc-PAAc.

Las películas analizadas se discuten en el capítulo de resultados y discusión.

3.6.5 Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se obtuvo el comportamiento de los diferentes sistemas en función de la temperatura. Las determinaciones de los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g), y la temperatura de fusión (T_m), y la entalpía de fusión (ΔH_f) de: la película de PE, del copolímero de injerto, PE-g-DMAAm (30.36%), irradiado a 10 kGy, el hidrogel entrecruzado de la película de, PE-g-(*net*-DMAAm) (22.98%) a 5 kGy, y de la película de hidrogel tipo peine, [PE-g-(*net*-DMAAm)(30.45%)-*comb*-AAc(28.62%)] injertado a 4 kGy, se obtuvieron utilizando un calorímetro diferencial de barrido (Equipo TA Instruments. Modelo 2010). Ubicado en el Laboratorio de Macromoléculas II, Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica. En el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

La metodología empleada para la obtención de los termogramas de DSC se describe en breve:

1. Se pesaron aproximadamente entre 5-10 mg de la muestra y se colocaron en una charola de aluminio hermética.
2. Las muestras se calientan a una velocidad de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperatura de 25 a 350 °C.

Los termogramas de las películas analizadas se discuten en el capítulo de resultados y discusión.

3.6.6 Caracterización térmica por análisis termogravimétrico, (TGA)

El análisis de la estabilidad térmica de cada uno de los sistemas mencionados en el DSC también se realizó a través de los termogramas de TGA obtenidos por en el equipo de TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE.) ubicado en el Laboratorio de Macromoléculas II, Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los termogramas son las siguientes:

1. Se pesan aproximadamente entre 10-15 mg de muestra.
2. La muestra se coloca en una charola abierta de platino, previamente tarada.

3. La muestra se calienta a una velocidad de 10° C/min bajo atmósfera de nitrógeno, en un intervalo (25 a 600) °C.

4. Se obtienen los termogramas del porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura. Se busca conocer la temperatura máxima de estabilidad antes de llegar, a que inicie la degradación de las películas.

Los resultados de las muestras analizadas se discuten en el capítulo de resultados y discusión.

3.6.7 Caracterización por análisis de ángulo de contacto

Para la caracterización del ángulo de contacto en las películas de polímero PE, el copolímero de injerto PE-g-DMAAm, el hidrogel entrecruzado PE-g-(*net*-DMAAm), y el sistema tipo peine PE-g-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc, se observó en el equipo DropShapeAnalyzer, KRÜSS DSA100) ubicado en el Laboratorio de Macromoléculas II, Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

El procedimiento seguido consistió:

1. Colocar las películas sintetizadas en un cubreobjetos, deben estar completamente secas, y lo más planas posibles.

2. Se introduce el cubreobjeto con las películas al equipo (DropShapeAnalyzer), debe quedar justo en posición que pueda recibir una gota de agua bidestilada, que contiene el equipo.

3. Se deja caer una gota de agua bidestilada sobre las películas sintetizadas.

4. El equipo captura inmediatamente el perfil de la gota con la cámara del equipo.

5. Las muestras se analizan tres veces, teniendo suma precaución que la gota no sea colocada en una zona que ya se ha analizado anteriormente.

Los resultados de las muestras analizadas se discuten en el capítulo de resultados y discusión.

3.6.8 Determinación del pH crítico del sistema tipo peine en soluciones amortiguadoras

Para la determinación del pH crítico del sistema tipo peine se realizó una solución de control de pH; para esto se selecciona una solución amortiguadora con cambios de pH. De esta solución, se escoge con un valor de pH al que se desee trabajar es decir (temperatura y concentración deseada) cercano al pKa del material a estudiar. Estas soluciones se pueden preparar con fosfatos y citratos que muestran un desplazamiento significativo en el valor de pH con cambios de concentración.

Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se usaron soluciones compuestas de fosfato de sodio trisódico ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 0.1M (I), además ácido cítrico 0.05M más ácido bórico 0.2M (II), con intervalos de (2-8 pH), en soluciones de 50 mL. En la tabla 3.6.8.1 se muestran los valores de pH obtenidos con las diferentes soluciones amortiguadas.

Tabla. 3.6.8.1. Valores de las soluciones I, II, y los respectivos pH.

Soluciones I y II							
pH _{teo.}	pH _{exp.}	Sol. I	Sol. II	pH _{teo.}	pH _{exp.}	Sol. I	Sol. II
2.0	1.96	48.75	1.25	5.0	5.1	33.50	16.5
2.5	2.6	46.00	4	5.5	5.59	31.50	18.5
3.0	3.1	44.00	6	6.0	6.1	29.50	20.5
3.5	3.5	41.50	8.5	7.0	6.93	24.75	25.25
4.0	3.95	38.75	11.25	8.0	8.05	21.25	28.75
4.5	4.6	36.00	14				

La determinación del pH se determinó como se describe enseguida:

1. Se prepararon las soluciones de fosfato de sodio trisódico en agua bidestilada ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (PM 380.12 g/mol), 0.1M (solución I), y las del ácido bórico y cítrico 0.2M, 0.05M (61.83, 210.14 g/mol) respectivamente (solución II).
2. Con estas soluciones madres se prepararon once soluciones a diferentes valores de pH, tal como se muestra en la tabla 3.3.
3. Los valores de pH obtenidos se corroboraron en un potenciómetro HANNA Instruments, Modelo HI4212. Primero el potenciómetro se calibro, utilizando dos soluciones amortiguadoras estándar de referencias con valores de pH (4.010 y 7.012), estas medidas se efectuaron a temperatura $18 \pm 2^\circ \text{C}$.
4. Las películas tipos peine [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc se secaron en una estufa de vacío a 40°C durante 150 min previos a realizar los hinchamientos, se pesaron a peso contante.
5. Estas películas se sumergen en frascos que contienen las soluciones de pH, empezando con la del valor de pH: 2.0, y que se encuentra previamente en un baño a temperatura de 25°C . Las películas se dejan en la solución durante 120 min, es el tiempo en que se llega en su hinchamiento límite máximo.
6. Transcurrido ese tiempo, las películas se sacan del frasco que contiene la solución de pH y se seca con un papel que permite absorber la solución de pH.

Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

7. Seguidamente se pesan en una balanza analítica, y se registra su peso, luego se coloca en la siguiente solución de pH, es decir pH: 2.5. Y así se sigue con las demás soluciones hasta alcanzar la solución de pH: 8.0.

El porcentaje de hinchamiento se determinó utilizando la misma ecuación que se utilizó para el hinchamiento límite, ecuación 3.6.1 es decir:

$$(\%_{\text{peso}})\text{Hinchamiento} = \left[\frac{W_b - W_a}{W_a} \right] \times 100 \quad (3.6.8)$$

Donde W_b es el peso final del hinchamiento de la muestra y W_a es el peso inicial de las películas antes de ser sumergidas en las soluciones de pH. El porcentaje de hinchamiento se gráfica en función del pH y el punto de pH crítico a partir de una curva de inflexión.

Los resultados obtenidos se describen en el capítulo de resultados y discusión.

Capítulo IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se describe los logros y dificultades obtenidas durante el desarrollo de la investigación.

4.1 Síntesis del copolímero de injerto de poli (N, N-Dimetilacrilamida) en polietileno, PE-g-DMAAm, mediante radiación gamma

Como se describió en la parte experimental la obtención del copolímero de PE-g-DMAAm involucra dos pasos, en el primero se irradia la película de PE con radiación gamma, por el método de preirradiación oxidativa y en el segundo paso se injerta DMAAm en solución acuosa vía descomposición térmica de radicales peróxido e hidróxidos de PE provenientes del producto de oxidación de la película previamente irradiada.

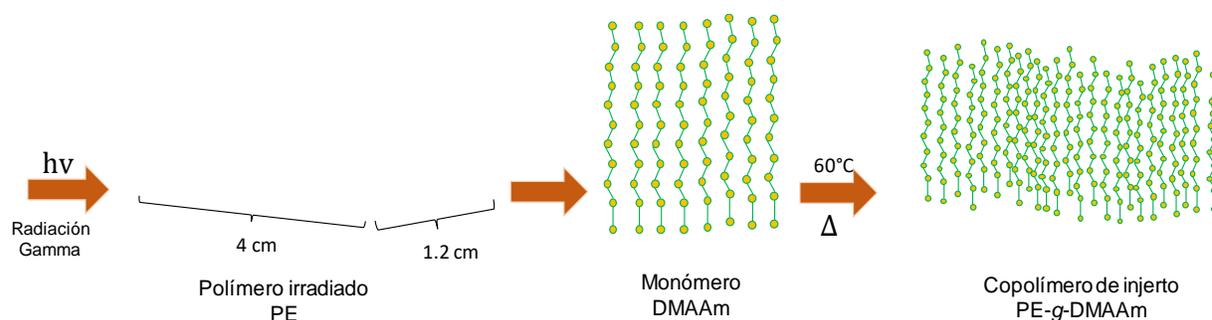


Fig.- 4.1.1. Representación del sistema injertado PE-g-DMAAm.

Las condiciones experimentales elegidas en la presente investigación consistieron: intensidad $I = 7.75$ kGy/h, dosis de 10 kGy, concentración de la solución N,N-Dimetilacrilamida al 10 % en agua, y temperatura de 60°C, con estas condiciones se determinó el grado de injerto de la DMAAm, en la película de PE, con 0.1 mm de espesor previamente irradiada.

Estas condiciones fueron estudiadas ampliamente en trabajos reportados por (Contreras-García et al., 2008). Donde prepararon una nueva composición termosensible injertada en películas de Polipropileno (PP), con monómeros de N,N-Dimetilacrilamida (DMAAm) y N-Isopropilacrilamida (NIPAAm), (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm mediante polimerización de injerto inducida por preirradiación oxidativa usando radiación gamma. La temperatura óptima del injerto fue de 60 °C, la concentración de monómero fue inferior a 2 mol L⁻¹, a una dosis entre 10 y 100 kGy.

(Pérez-Calixto et al., 2016). Realizaron estudios con N-vinilcaprolactama y N,N dimetilacrilamida injertandos en quitosano reticulado usando radiación gamma, utilizando métodos directo y de preirradiación oxidativa. Para evaluar las influencias de la arquitectura en las propiedades del material polimérico. Los porcentajes máximos de injerto se obtuvieron por el método directo. En concentración de DMAAm del 30% a una de dosis de 10 kGy.

En la síntesis y caracterización de un hidrogel de óxido de polietileno (PEO) con (DMAAm) por radiación gamma (Afroz et al., 2019). Se preparó un nuevo hidrogel de mezcla de óxido de polietileno (PEO)/ (DMA) aplicando radiación gamma en una mezcla acuosa de PEO y DMA. Se utilizó radiación

gamma de diferentes dosis para formar los hidrogeles. Los resultados mostraron que los hidrogeles se formaron en las condiciones experimentales sin el uso de un agente reticulante externo. La concentración de DMA varió de (1.25–3.75%, p/p), con dosis en un rango de 5 a 30 kGy.

Por otro lado (Tinoco et al., 2018) modificaron quitosano (CS) con DMAAm) mediante el uso de radiación gamma, donde realizaron tres diferentes arquitecturas de hidrogeles: injerto tipo peine (*net-CS*)-*g*-DMAAm, redes interpenetrantes de CS y DMAAm (*net-CS*)-*inter*-(*net*-DMAAm) y redes semi-interpenetrantes (*net*-DMAAm)-*inter*-CS. Las condiciones óptimas para la síntesis de los tres sistemas fueron a una tasa de dosis de 7.8 kGy/h, en dosis de 6 kGy. Todos los hidrogeles mostraron estructuras porosas e interconectadas según la microscopía electrónica de barrido. Estas arquitecturas diferentes podrían usarse como andamiaje tridimensional de cultivo celular.

Con base en estos estudios, se tomaron las condiciones experimentales descritas al principio de esta investigación, evaluando únicamente la cinética de reacción de injerto de DMAAm en el polímero PE, con respecto al tiempo debido a que se deseaba conocer el comportamiento del monómero en cuanto el tiempo de reacción y el porcentaje de injerto. A continuación, se describe con más detalle los resultados obtenidos.

4.1.1 Mecanismo de reacción del injerto de DMAAm en PE

En la primera parte del mecanismo figura 4.1.1.1, el PE se somete a radiación gamma en presencia de aire mediante el método de preirradiación oxidativa, en el cual se produce un rompimiento homolítico del enlace C-H, lo que forma un radical, la formación de este tipo de radicales libres, reside en su estabilidad. Se conoce que la estabilidad de los radicales es mayor para carbonos secundarios y terciarios, para caso del PE, la formación de un radical secundario es imprescindible, debido a la simetría de la molécula.

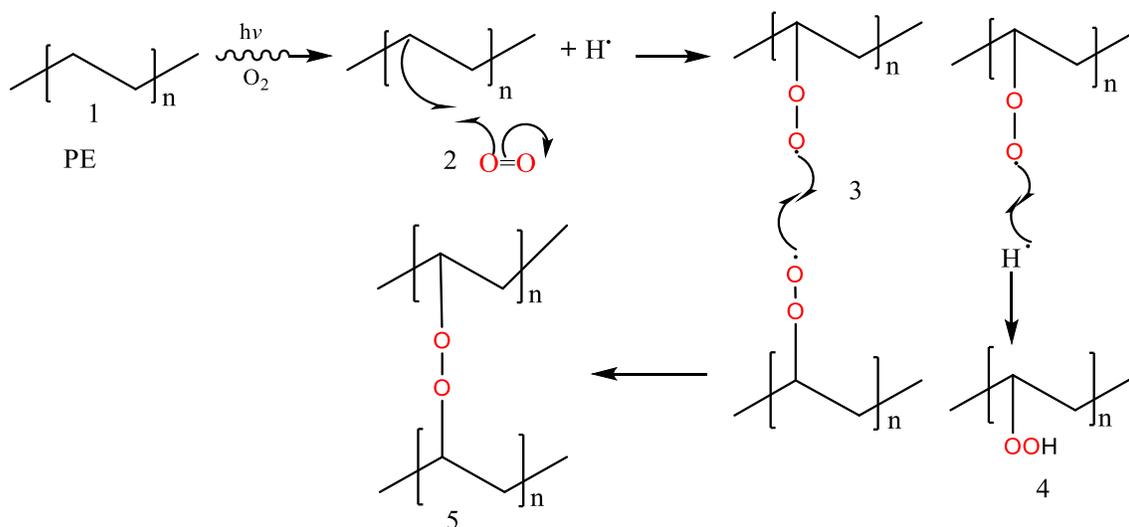


Fig.- 4.1.1.1. Mecanismo de formación de peróxidos sobre PE.

Una vez obtenido el radical libre (2), este se combinará con el radical formado en la molécula del oxígeno (O_2) para crear un enlace C-O, y de esta manera obtener el radical alquilperoxi (hidroperóxidos) (3). Este radical peroxi puede reaccionar para asociarse de dos formas diferentes, la

primera es que dicho radical se recombine con otro radical alquilperoxi para formar dialquilperoxi (4). La segunda forma de combinación es la interacción entre un radical alquilperoxi y un radical hidrogeno para obtener un hidroperóxido (5).

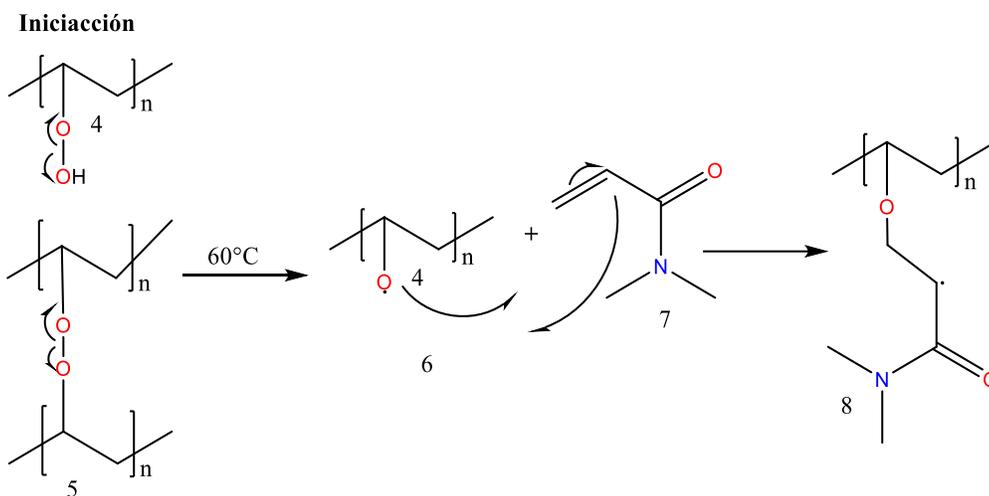


Fig.- 4.1.1.2. Mecanismo de iniciación de la polimerización de la DMAAm sobre el PE.

En el paso de la iniciación figura 4.1.1.2. Una vez formados el hidroperóxido (4) y el alquilperóxido (5), las cuales son especies químicas inestables en presencia de calor, será fácil su disociación térmica para formar el radical alcoxi (6). Este radical alcoxi (6) reacciona con el átomo de carbono primario de la parte vinílica del monómero (DMAAm), para formar un enlace oxígeno-carbono formando un grupo éter. A su vez el electrón desapareado se localiza en el carbón secundario de la DMAAm.

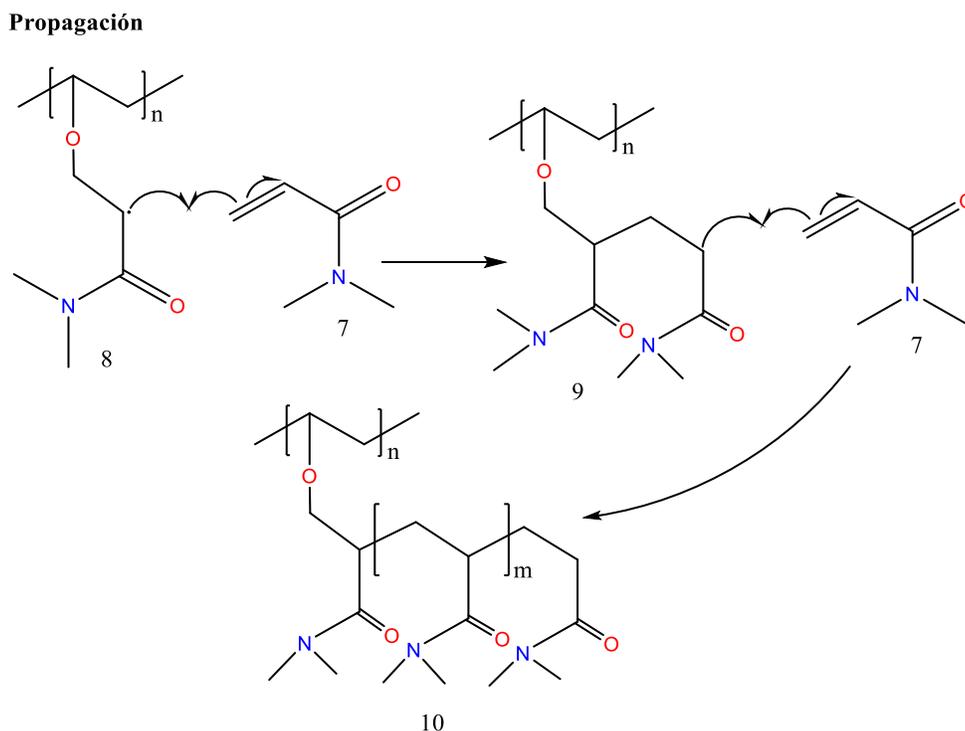


Fig.- 4.1.1.3. Mecanismo de propagación de la polimerización de la DMAAm sobre el PE.

El paso de propagación figura 4.1.1.3, se lleva a cabo cuando el radical libre secundario (8) reacciona con otra molécula de monómero para formar otro radical secundario (9), este paso se repite sucesivamente hasta que se presente un proceso de terminación de la cadena. Asimismo, el alcohol primario formado previamente (10), el cual posee un radical libre secundario, es capaz de reaccionar con otra molécula de monómero (7), llevando a cabo la reacción de homopolimerización (10).

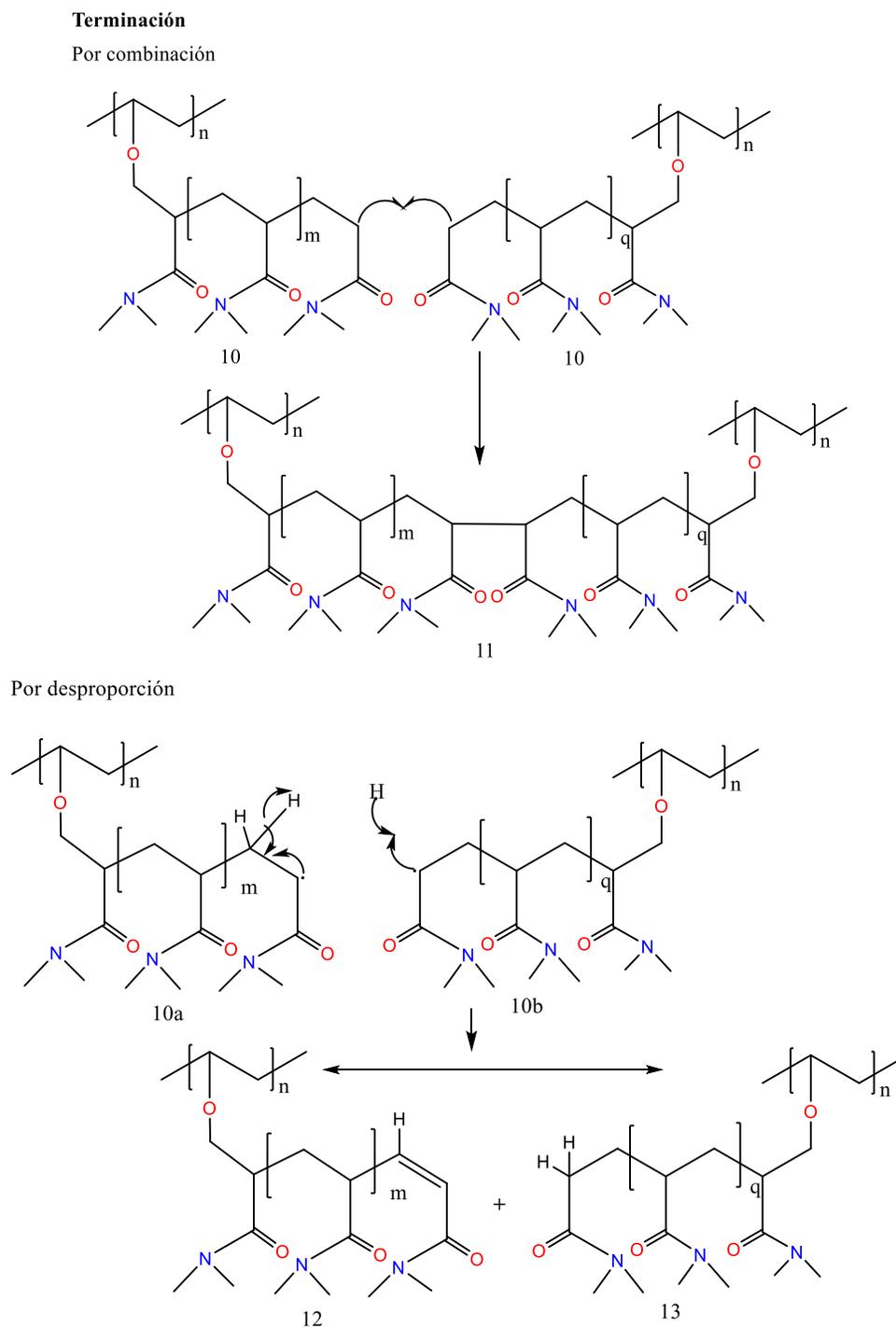


Fig.- 4.1.1.4. Mecanismo de terminación de la polimerización de la DMAAm sobre el PE.

El mecanismo final de polimerización figura 4.1.1.4, ocurre principalmente mediante dos formas.

La primera de ellas es por medio del proceso de combinación en la que los radicales libres secundarios (10) de dos cadenas poliméricas diferentes se unen covalentemente para formar un enlace C-C (11), lo que incrementa el peso molecular del polímero, además de presentarse procesos de reticulación entre las cadenas poliméricas.

La segunda forma es por desproporción figura 4, en la que el radical libre polimérico (10a) se enlaza intramolecularmente para formar un doble enlace C-C (12), liberando un radical hidrógeno con lo cual se impide el crecimiento de la cadena polimérica. Por otra parte, el radical hidrógeno liberado se unirá con otro radical polimérico (10b) para formar un sistema totalmente saturado y finalizar de esta manera propagación.

Por último se podría terminar la polimerización con la asociación del radical polimérico y el radical hidroxilo formado en la descomposición del hidroperóxido.

Finalmente en la figura 4.1.1.5 se puede observar en la estructura química del copolímero de injerto de PE-g-DMAAm: la unión covalente entre la matriz polimérica de PE y las cadenas de PDMAAm es a través de oxígenos (éter) debido al rompimiento de los hidroxilos e hidroperóxidos, los cuales forman radicales en la matriz polimérica e inician la polimerización del PDMAA de injerto.

No se puede saber el tamaño de las cadenas injertadas porque se requiere que el sistema sea soluble en algún solvente, para determinar el peso molecular por viscosimetría o por GPC.

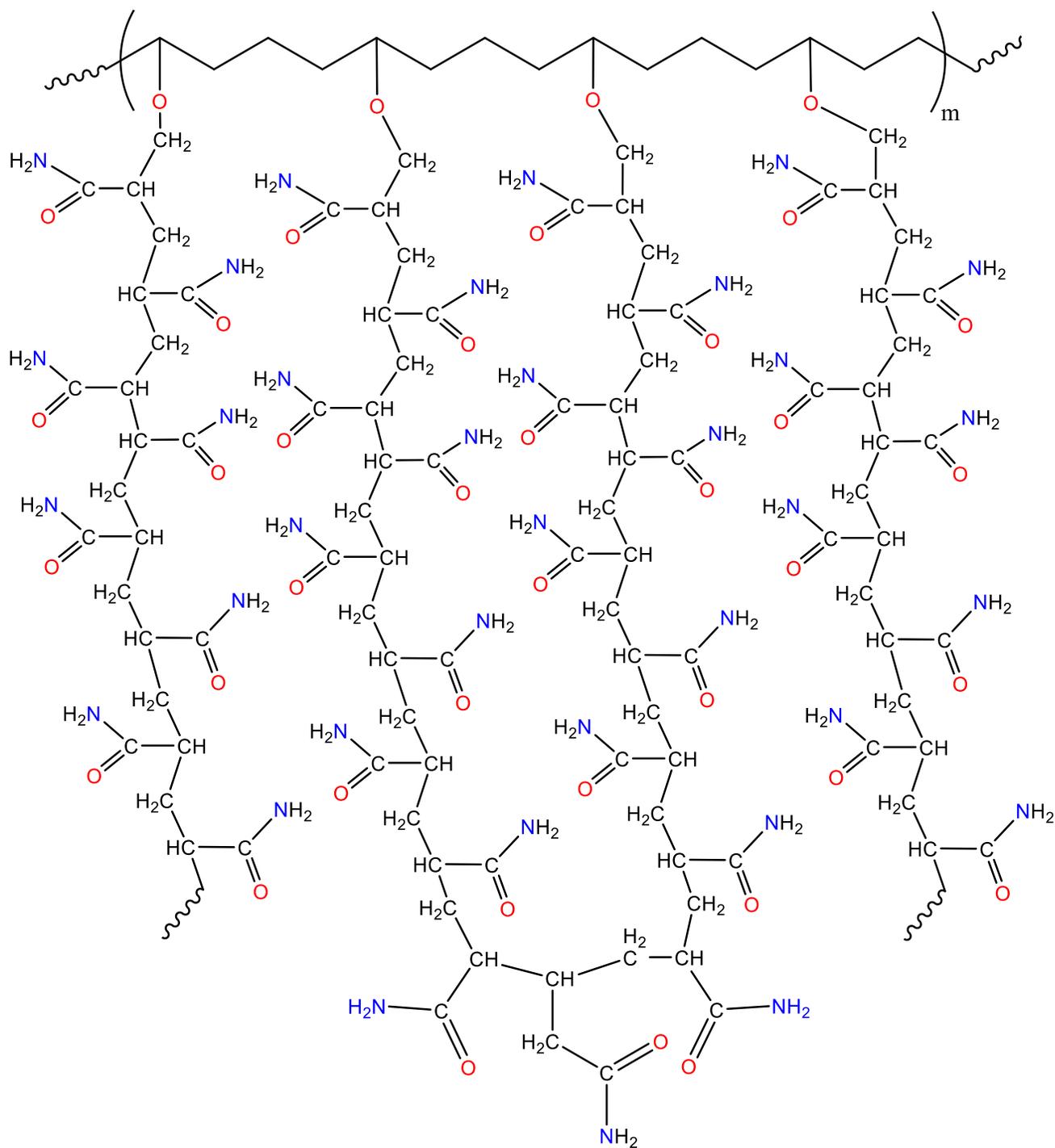


Fig.- 4.1.1.5. Representación esquematizada del copolímero de injerto PE-g-DMAAm.

4.1.2 Efecto en la cinética de reacción del injerto de DMAAm en el PE

El porcentaje de injerto de poli (DMAAm) en películas de PE se determinó gravimétricamente y se expresa como el porciento en peso de DMAAm injertado en la película de PE sin irradiar.

$$(\%_{\text{peso}})\text{Injerto de DMAAm} = \left[\frac{W_f - W_i}{W_i} \right] \times 100 \quad 4.1.2.1$$

Donde W_f es el peso final del injerto de DMAAm, y W_i es el peso inicial de la película de PE.

En la figura 4.1.2.1 se pudo observar el comportamiento de injerto de DMAAm en la superficie del polímero de PE, se observó injerto alrededor del 90% en promedio con una cinética de reacción de 20h, sin embargo estos injertos son muy altos comparado a lo que se buscaba en esta investigación, por lo que se estableció continuar con injertos cercanos del 20 a 30 % de DMAAm con intensidad $I=7.75$ kGy/h, dosis de 10 kGy, con concentración de la solución de dimetilacrilamida al 10 % en agua, temperatura de 60°C, y tiempo de reacción promedio de 12h.

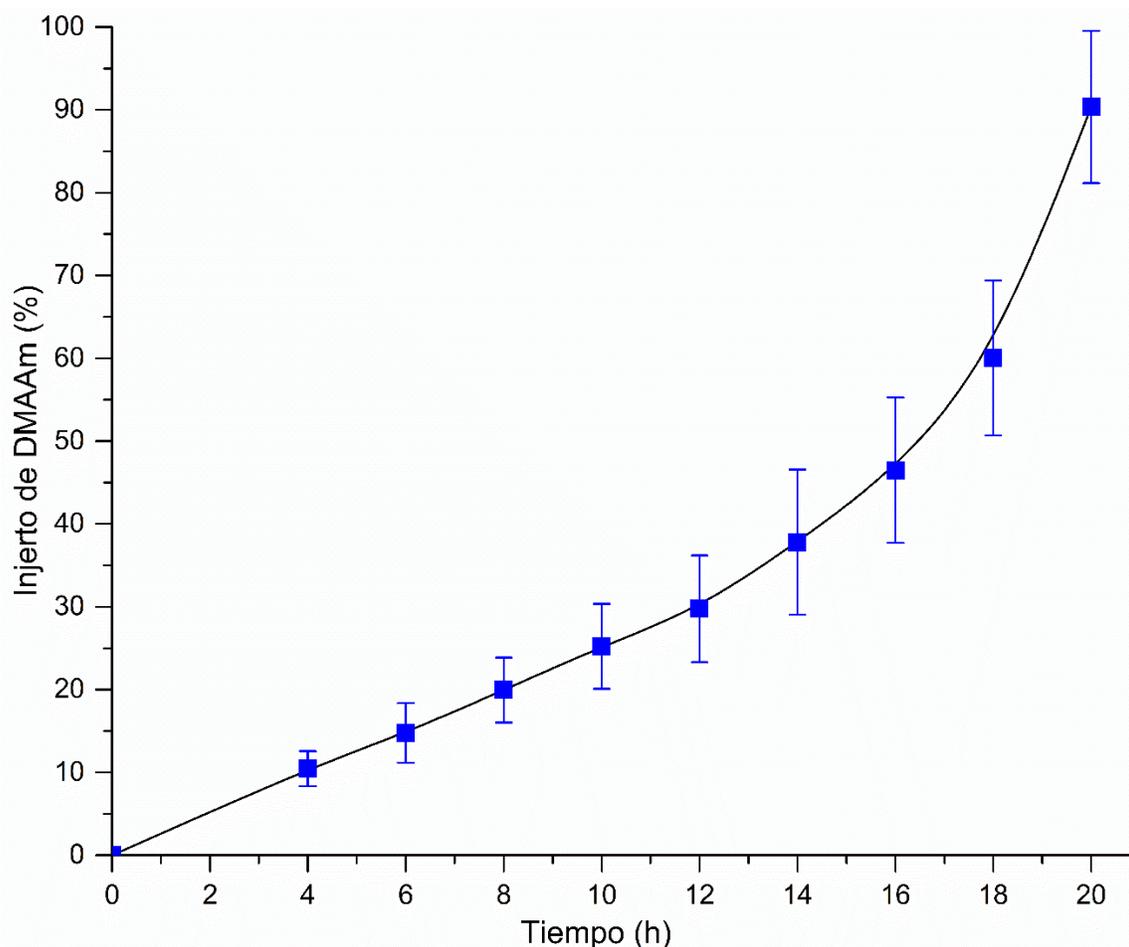


Fig.- 4.1.2.1. Injerto de DMAAm en las películas de PE en función del tiempo de reacción, irradiada en aire a $I=7.75$ kGy/h, $D=10$ kGy, en solución del monómero de DMAAm/H₂O a una concentración. (10:90) % V/V y temperatura de reacción $T=60$ °C.

4.2 Síntesis del hidrogel de PE-g-(*net*-DMAAm) inducida radiación gamma

Para la formación del hidrogel PE-g-(*net*-DMAAm), las películas de copolímero de injerto PE-g-DMAAm se sometieron al proceso de entrecruzamiento inducido por radiación gamma en medio acuosos, figura 4.2.1.

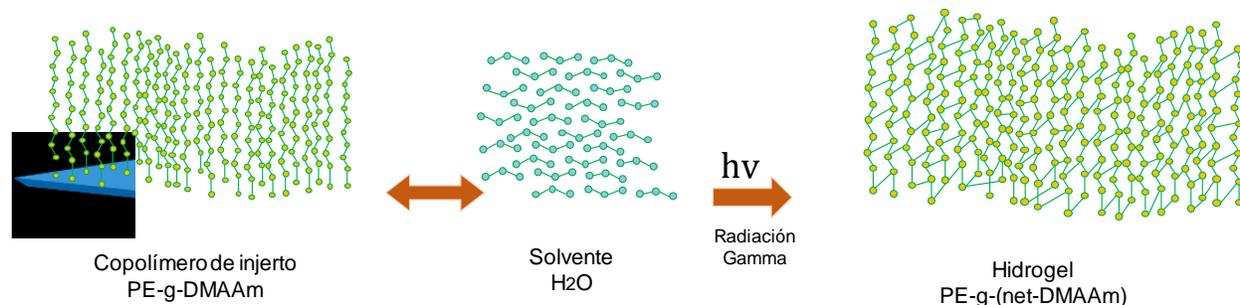


Fig.- 4.2.1. Representación esquematizada del hidrogel PE-g-(*net*-DMAAm).

El entrecruzamiento de PE-g-(*net*-DMAAm) en el copolímero PE-g-DMAAm se realizó por método directo con radiación gamma, a ($I= 7.88$ kG/h, y dosis = 2 a 10 kGy) el proceso se realizó en agua bidestilada a temperatura ambiente.

(Lazo & Burillo, 2010) sintetizaron un nuevo sistema de hidrogel tipo peine de *net*-[PP-g-AAc]-g-4VP por radiación gamma en tres pasos. En el primer paso, obtuvieron un copolímero de PP injertado con AAc sensible al pH, las cadenas laterales injertadas de poli (ácido acrílico) (PAAc) se entrecruzaron luego con radiación gamma a diferentes dosis de radiación para dar *net*- [PP-g-AAc]. Finalmente, se injertó 4-vinilpiridina (4VP) en la red de *net*-[PP-g-AAc]; obteniéndose un grado de injerto de 4VP del 100%. Así también (Pooley et al., 2010, López Usma, 2017) se realizaron estudios del porcentaje de reticulación que alcanza una solución acuosa de DMAAm en quitosano, con radiación gamma de ⁶⁰Co a diferentes dosis. Mostrando porcentajes de entrecruzamientos cercanos al 100%.

Por lo anterior descrito en el presente trabajo, se realizó el entrecruzamiento PE-g-(*net*-DMAAm) del copolímero de PE-g-DMAAm iniciado por radiólisis del agua en presencia de radiación gamma, variando de esta forma la dosis de entrecruzamiento. La formación del hidrogel de PDMAAm injertado en la película de PE presentó cambios en la estructura, en la morfología, en sus propiedades térmicas, en el comportamiento de hinchamiento con respecto al material que le precedió, el copolímero de injerto PE-g-DMAAm; estos cambios se siguieron como evidencia del proceso de entrecruzamiento realizado por análisis de, DSC, TGA, y en el hinchamiento limite. Los resultados se presentan, en la sección de caracterización.

4.2.1 Mecanismo de reacción del entrecruzamiento de PE-g-(*net*-DMAAm) por radiación gamma

Durante la irradiación gamma del copolímero PE-g-DMAAm en agua, se forman radicales sobre las cadenas de ambos polímeros por la escisión homolítica de enlaces C-H, pero principalmente en las cadenas de DMAAm, ya que la dosis de iniciación de la reticulación en PE es mucho mayor que la formación del DMAAm. Adicionalmente, la radiólisis de las moléculas de agua es relevante en este

proceso ya que generan la formación de radicales hidroxilo y radicales de hidrógeno ($\text{OH}\cdot$ y $\text{H}\cdot$), las cuales entre otras reacciones sacan un átomo de H de las cadenas de los polímeros lo que también resulta en la formación de macrorradicales de PDMAAm principalmente. Suponiendo que el PE no participa en reacciones de entrecruzamiento consigo mismo ni con cadenas de poli (DMAAm) debido a que su dosis de inicio de formación de gel es grande (200 kGy) [32] comparada con las dosis de entrecruzamiento que se utilizan (2, 4, 6, 8 y 10 kGy) en este proceso, bajo estas consideraciones podemos discutir el entrecruzamiento de la poli(DMAAm) en agua.

Los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y los átomos de hidrógeno ($\text{H}\cdot$) formados por la radiólisis del agua reaccionan rápidamente con el PDMAAm por abstracción de hidrógeno de las cadenas del poli(DMAAm) generando radicales libres en las cadenas lineales de PDMAAm, figura 4.2.1.1.

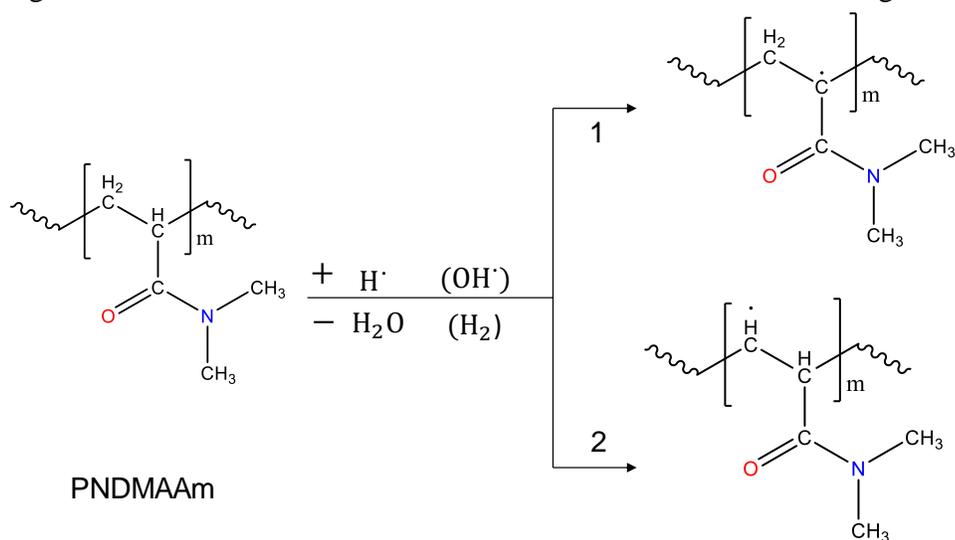


Fig.- 4.2.1.1. Generación de radicales derivados de PDMAAm por extracción del hidrógeno.

El paso fundamental en el proceso de entrecruzamiento es la recombinación ya sea entre dos macrorradicales derivados de PDMAAm localizados sobre macromoléculas separadas o entre dos radicales dentro de la misma cadena. El primero de estos procesos produce un entrecruzamiento intermolecular, mientras que el segundo proceso produce entrecruzamiento intramolecular por la formación de un nuevos enlaces covalentes C-C entre los segmentos de cadena independientes formalmente produciendo la estructura tridimensional del hidrogel de PDMAAm, como se indica en el siguiente mecanismo, figura 4.2.1.3.

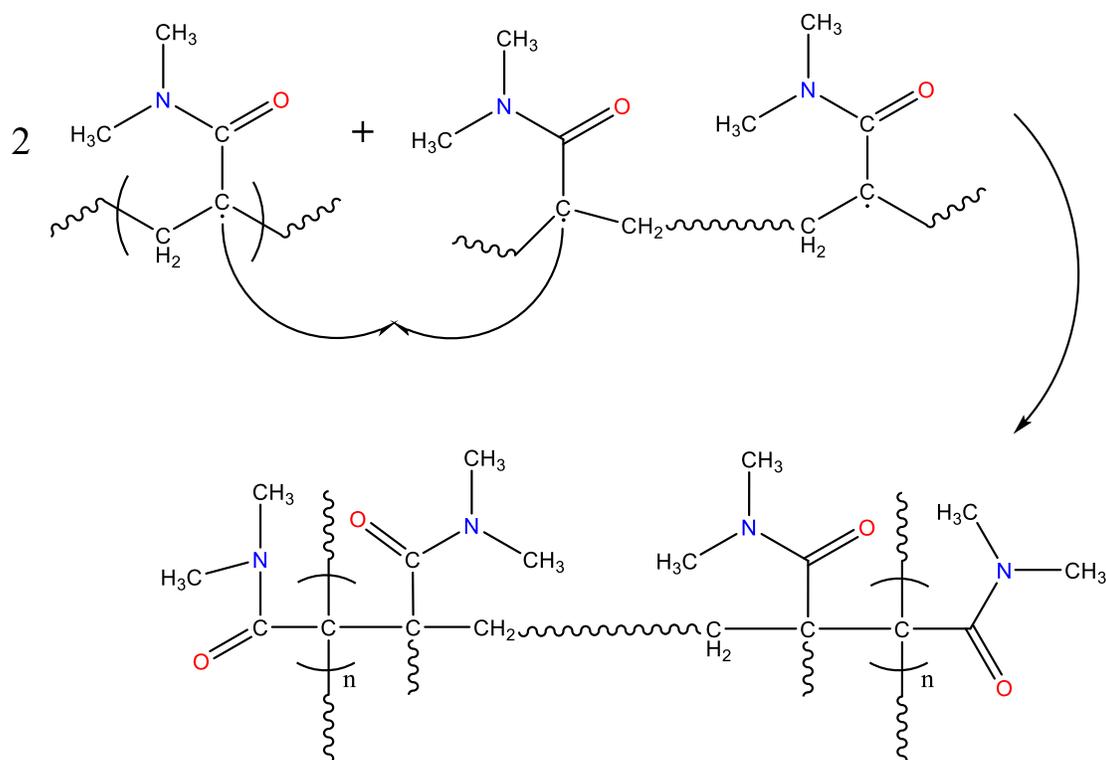


Fig.- 4.2.1.2. Reacción de entrecruzamiento de los radicales derivados de PDMAAm.

La recombinación de macrorradicales sobre diferentes cadenas resulta en la formación de enlaces covalentes y finalmente en una estructura entrecruzada tridimensional, i.e. la formación del hidrogel de PDMAAm injertado en PE. En general, la densidad de entrecruzamiento se incrementa con el incremento en la concentración del polímero y la dosis de radiación.

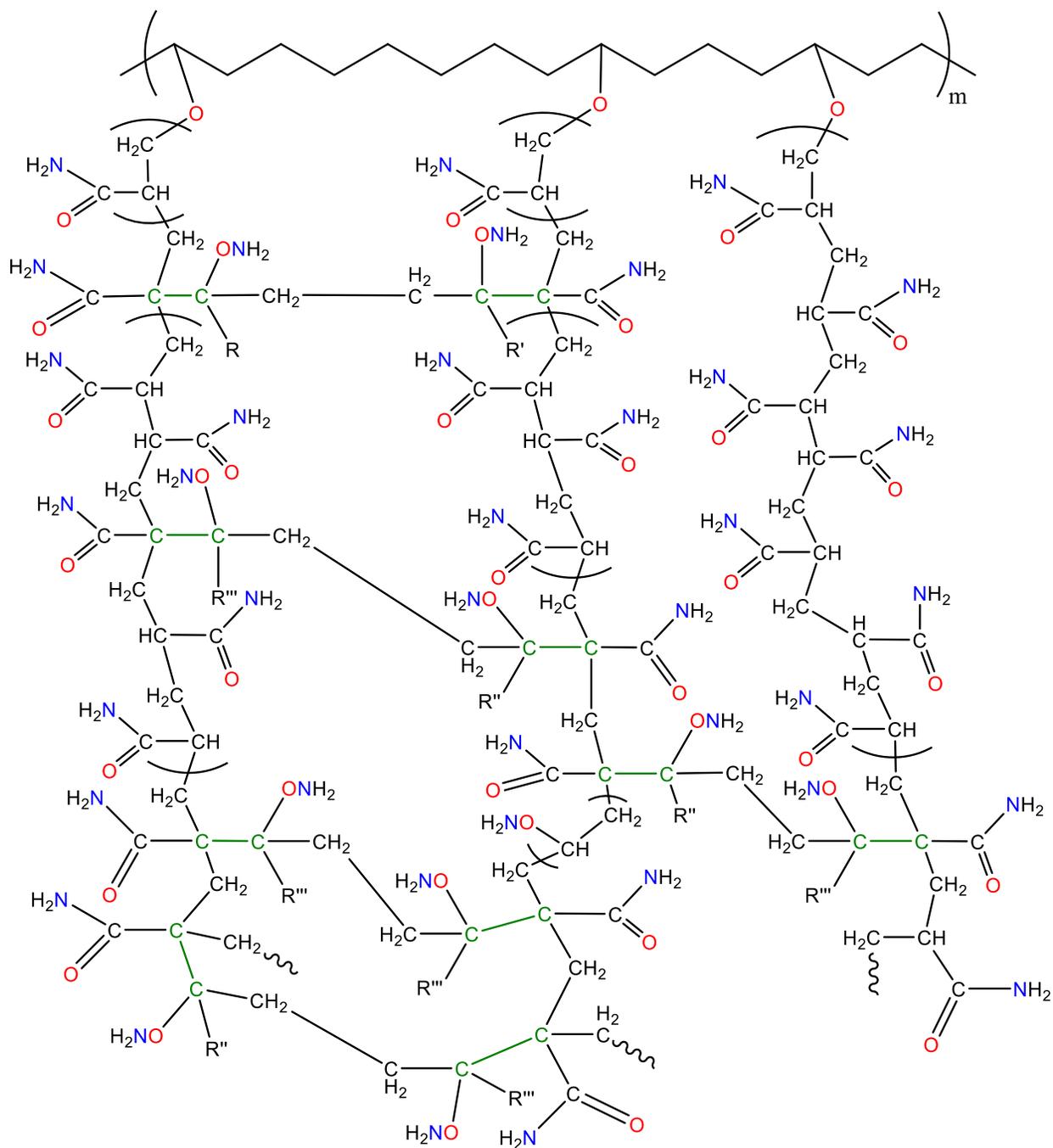


Fig.- 4.2.1.3. Representación idealizada en dos dimensiones de un posible arreglo de la estructura del hidrogel de PDMAAm injertado en PE y en PE-g-(net-DMAAm). La uniones R, R', R'', R''', R'''' representan cadenas de PDMAAm. Las terminaciones de las cadenas no se muestran.

4.2.2 Efecto de la dosis de radiación en el entrecruzamiento PE-g-(net-DMAAm)

Los resultados del porcentaje de entrecruzamiento alcanzados oscilaron entre 99 y 100%, como se describió arriba, por eso no es considerable mostrar, sin embargo este se pudo observar con respecto al porcentaje de hinchamiento máximo donde se muestra el comportamiento inducido por la radiación gamma a diferentes dosis.

El comportamiento de hinchamiento máximo del sistema entrecruzado PE-g-(net-DMAAm) comparado con el porcentaje de injerto PE-g-DMAAm a diferentes dosis kGy se observa en la figura 4.2.2.1

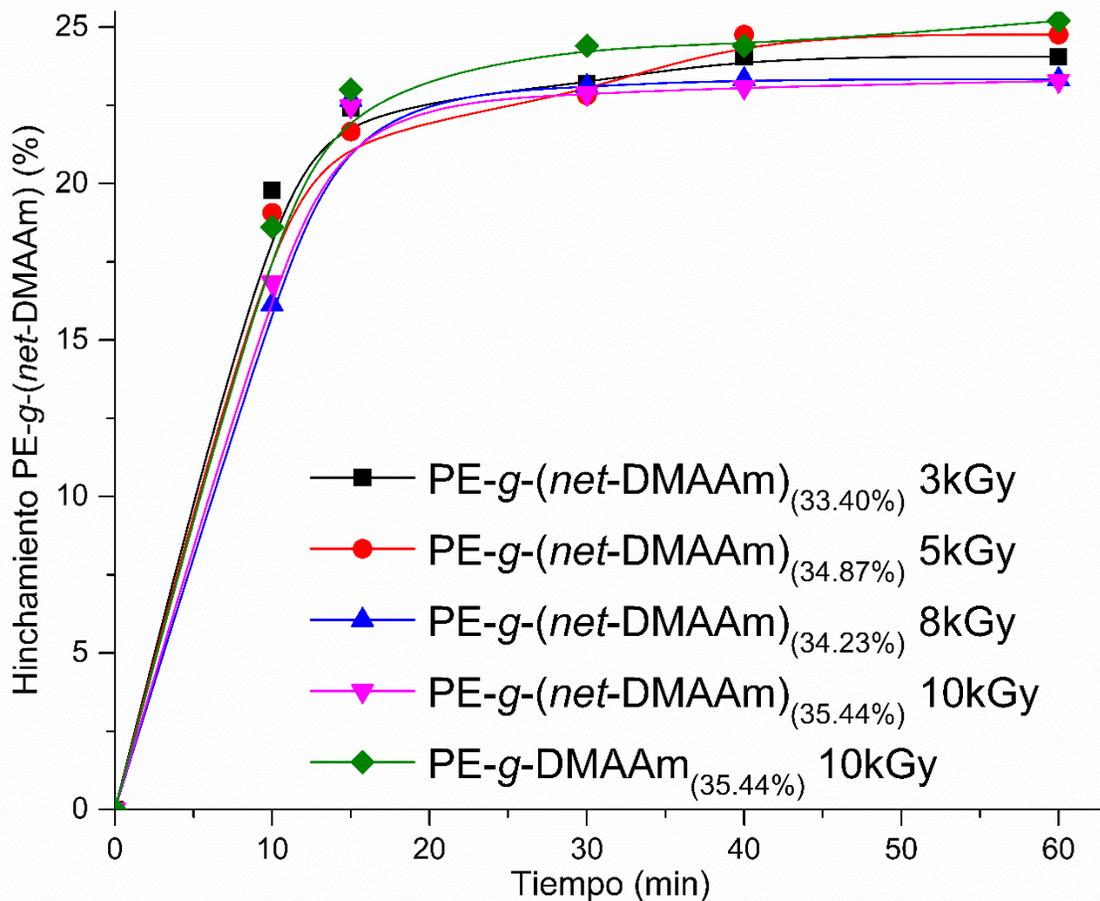


Fig.- 4.2.2.1. Comportamiento del porcentaje de hinchamiento como función del tiempo a diferentes dosis kGy de entrecruzamiento PE-g-(net-DMAAm).

Vemos en la figura 4.2.2.1 como a diferentes dosis de irradiación el hinchamiento límite no se ve afectado significativamente, aunque si sufre una disminución, esto se debe principalmente a que el entrecruzamiento en el copolímero de injerto se inicia instantáneamente con una dosis baja que al aumentar a una mayor dosis los radicales generados en la radiolisis del agua se terminan y esto impide que se siga formando el entrecruzamiento del copolímero, y eso se puede notar en cuanto al tiempo e hinchamiento, por lo que se decidió hacer el entrecruzamiento de los sistemas PE-g-(net-DMAAm) a una dosis de 5 kGy, para el paso tres del injerto de AAC.

4.3 Síntesis del material tipo peine [PE-g-(net-DMAAm)-comb-AAc]

El monómero de AAc se injertó en la película del PE-g-(net-DMAAm) por el método de preirradiación oxidativa, este proceso generó el sistema tipo peine, [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc, donde se estudió el efecto de concentración, dosis optima de irradiación, y se siguió la cinética de reacción con respecto al tiempo de injerto. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

4.3.1 Mecanismo de reacción de AAc sobre PE-g-(net-DMAAm)

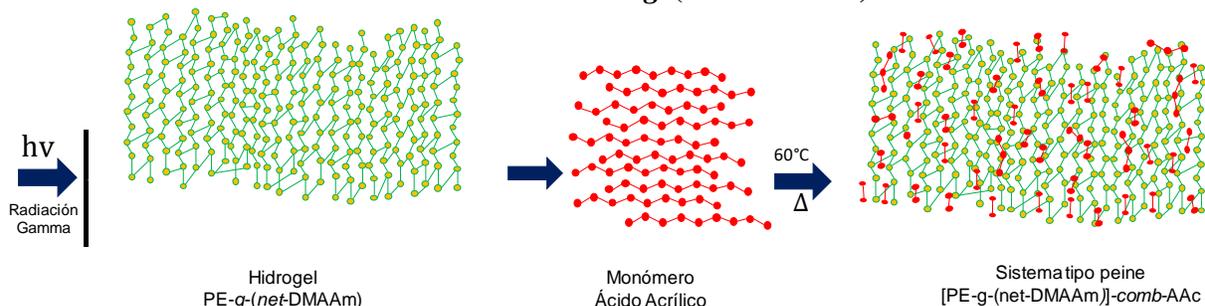


Fig.- 4.3.1. Representación esquematizada del sistema tipo peine [PE-g-(net-DMAAm)-comb-AAc].

El mecanismo de reacción del injerto de Ácido acrílico sobre el hidrogel de PE-g-(net-DMAAm) figura 4.3.1.1. Se inicia con la irradiación del sistema reticulado PE-g-(net-DMAAm) (1) mediante rayos gamma en presencia de O₂ por el método de preirradiación oxidativa. Donde la irradiación causará la ruptura homolítica de los enlaces C-H para formar radicales libres terciarios, principalmente sobre el PDMAAm. Los radicales libres de la cadena polimérica (2) se unen a un oxígeno de la molécula de O₂, la cual sufre una ruptura homolítica en uno de sus enlaces, el producto de esta interacción es la formación de enlaces C-O y la producción de radicales peroxi (3). Estos radicales peroxi se van a asociar (4) para formar alquilperóxidos por la unión entre radicales poliméricos de la PDMAAm.

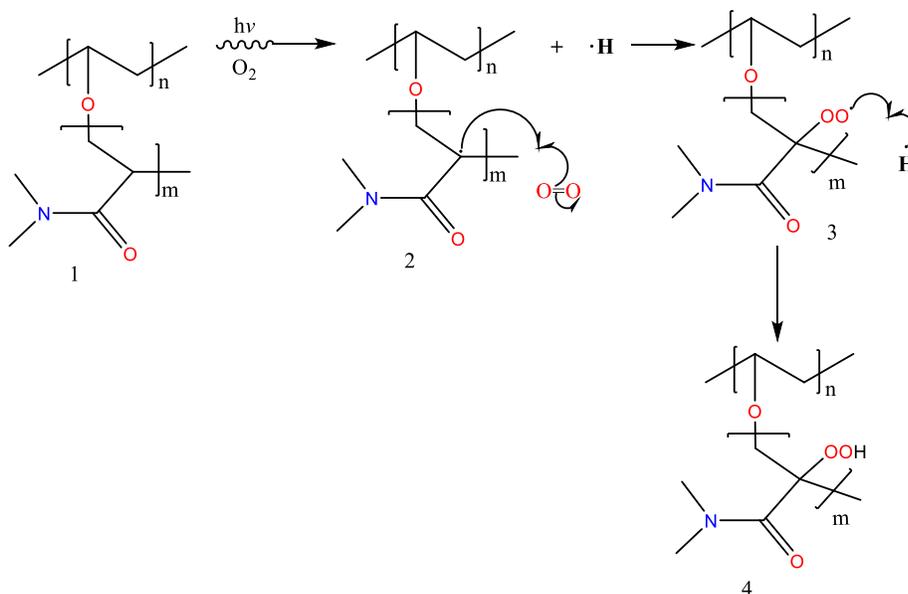


Fig.- 4.3.1.1. Mecanismo de reacción de peróxidos sobre PE-g-(net-DMAAm).

Una vez formados los peróxidos (4) se rompen homolíticamente por la acción de la temperatura en el paso de iniciación del mecanismo de reacción figura 4.3.1.2. Al descomponer los peróxidos (4) se forman radicales alcoxi (5), los cuales van a unirse al carbono primario de la parte vinílica de AAc (6) rompiendo uno de los enlaces del doble enlace homolíticamente, con la formación de un radical secundario (7). El segundo injerto de AAc se lleva a cabo solo en la PDMAAm.

Iniciación

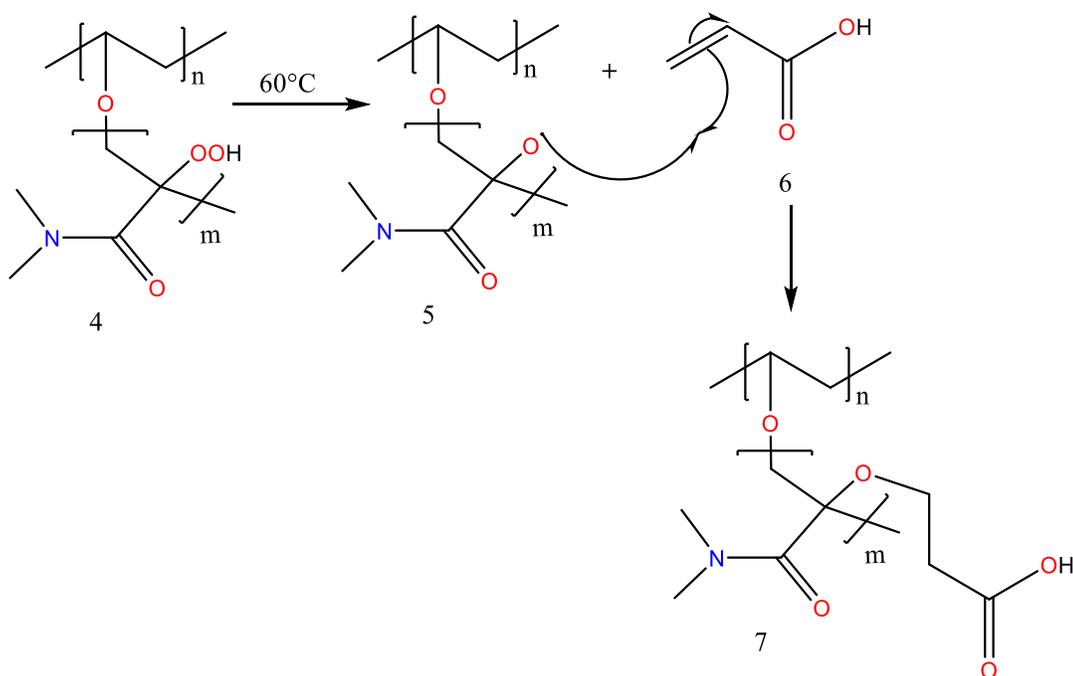


Fig.- 4.3.1.2. Mecanismo de iniciación de AAc sobre PE-g-(net-DMAAm).

La propagación en el mecanismo de reacción figura 4.3.1.3, ocurre cuando el radical polimérico (7) va a atacar otra molécula de monómero de AAc (8) para aumentar la cadena injertada (9) con la subsecuente formación de un radical libre secundario. Este paso se repite sucesivamente aumentando el peso molecular de la cadena injertada hasta que ocurra alguna terminación.

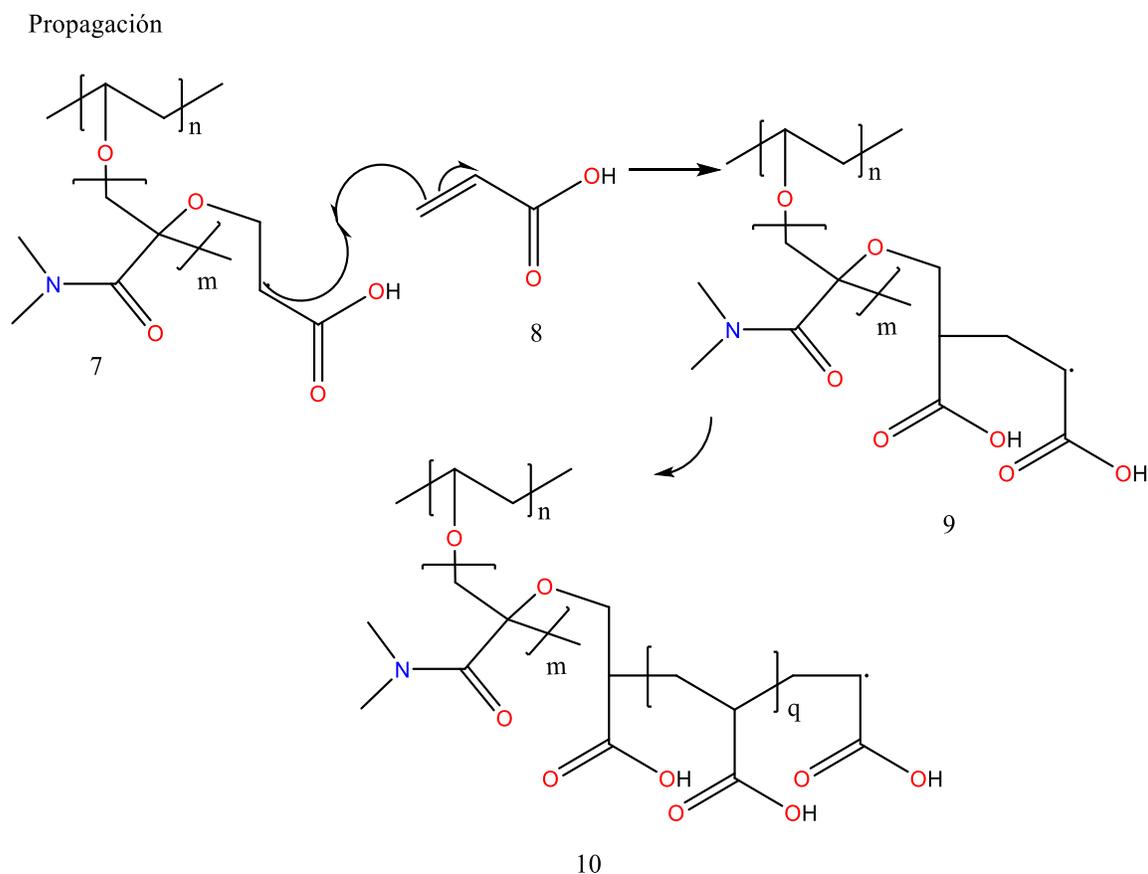
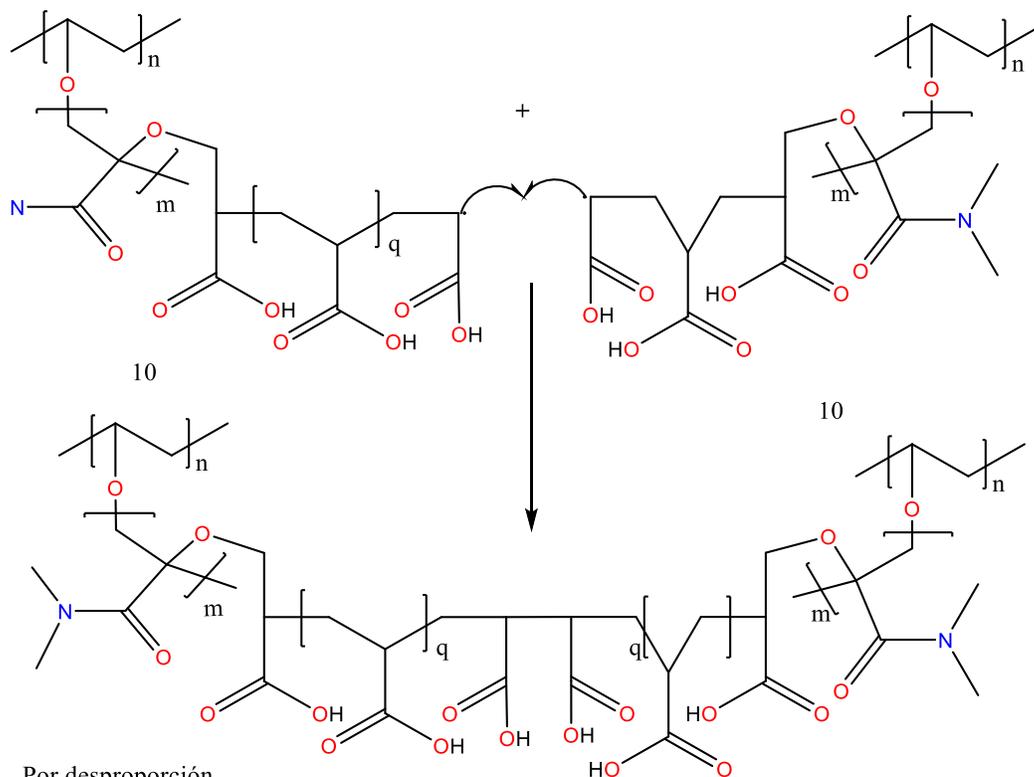


Fig.- 4.3.1.3. Mecanismo de propagación de AAc en PE-g-(net-DMAAm).

El mecanismo de terminación figura 4.3.1.4, se lleva a cabo por combinación (10) o por desproporción (11). La terminación por combinación dependerá del arreglo que el polímero tenga, ya que podría provocar enlaces muy tensionados, la terminación por desproporción formara un polímero terminado con doble enlace y otro saturado en la parte final.

Terminación

Por combinación



Por desproporción

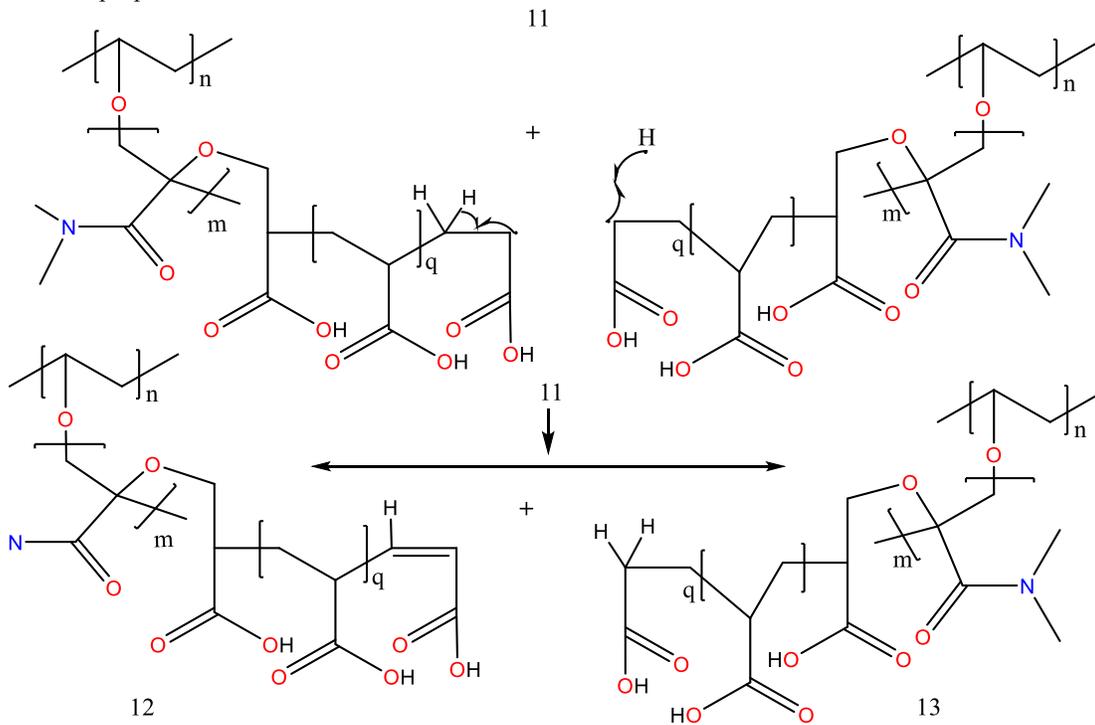


Fig.- 4.3.1.4. Mecanismo de terminación de AAC en PE-g-(net-DMAAm).

El injerto de las cadenas de AAc en [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc es un proceso aleatorio, no se tiene control sobre las cadenas de AAc injertadas.

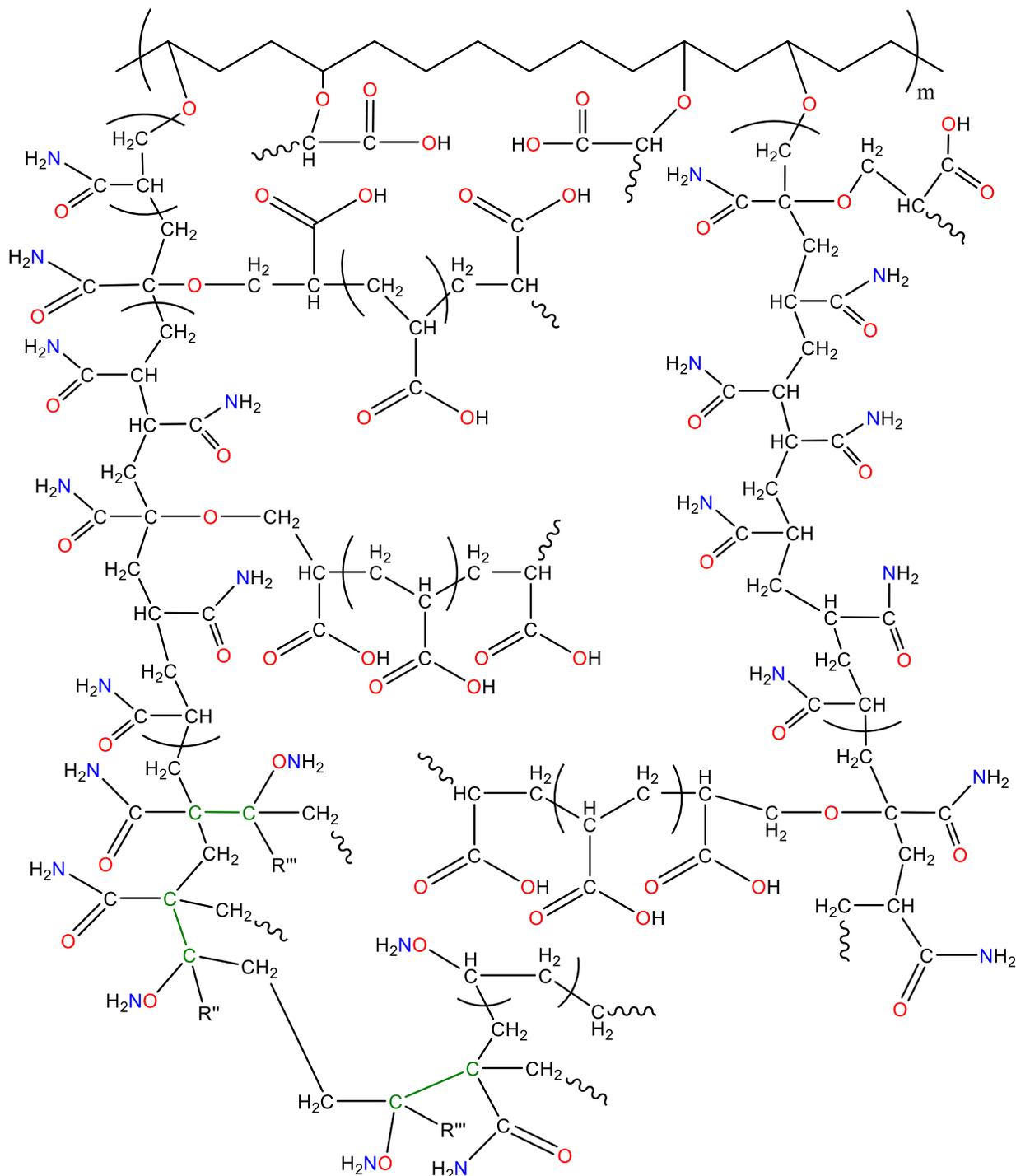


Fig.- 4.3.1.5. Fragmento idealizado de un posible arreglo de la estructura del sistema [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc. Las terminaciones de las cadenas de PDMAAm no se muestran, ni la del sistema entrecruzado de PDMAAm injertado en PE.

4.3.2 Efecto en la cinética de reacción en el sistema tipo peine PE-g-(net-PDMAAm)-comb-AAc

Los resultados de porcentaje de injerto de AAc alcanzados se obtuvieron por diferencia de peso, es decir el peso de los hidrogeles de PE-g-(*net*-DMAAm) por el sistema tipo peine del injerto del AAc, PE-g-(*net*-DMAAm)-*comb*-AAc.

$$(\%_{\text{peso}})\text{Injerto de AAc} = \left[\frac{W_{f\text{AAc}} - W_i}{W_i} \right] \times 100 \quad (4.3.2.1).$$

Donde $W_{f\text{AAc}}$ es el peso final de las películas con injerto de AAc, PE-g-(*net*-DMAAm)-*comb*-AAc y W_i es el peso inicial de las películas entrecruzadas de PE-g-(*net*-DMAAm).

Tabla 4.3.2.1 Resultados obtenidos en el injerto de AAc en el hidrogel a diferentes tiempos de reacción.

Clave de la Muestra	Injerto de DMAAm	PE-g-(<i>net</i> -DMAAm)- <i>comb</i> -AAc (%)	Tiempo (min)
EV114-1	20	204.73	30
EV124-2	20.08	375.31	60
EV129-2	20.37	426.20	90
EV1471-2	21.28	771.65	120

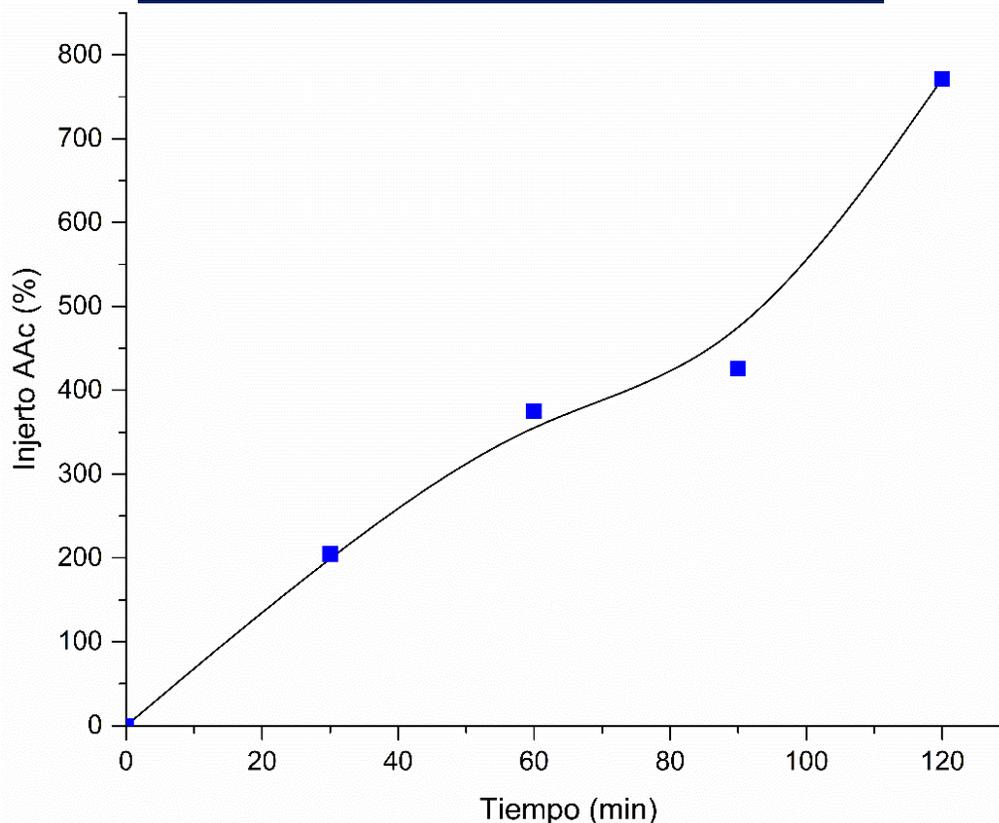


Fig.- 4.3.2.1. Efecto de la cinética de reacción en el sistema tipo peine PE-g-(*net*-PDMAAm)-*comb*-AAc.

La gráfica (figura 4.3.2.1.) describe el efecto que tiene la cinética de reacción con respecto al tiempo, con la relación AAc:H₂O al 50% V/V se obtienen injertos cercanos a los 800% en 120 min de reacción, es decir va incrementando a medida que avanza el tiempo de reacción, esto se debe al aumento de las cadenas de PAAc iniciadas por los grupos peróxidos e hidroperóxidos, estos resultados son muy por encima de lo que se buscaba en esta investigación, por lo que se decidió realizar los siguientes estudios

en tiempo no mayor de 30 min, y a una intensidad de 10.67kGy/h con razón de dosis de 6kGy, y variando la concentración de AAc de (3, 5, 10, 12, y 15) % V/V en agua y temperatura de 60°C.

4.3.3 Efecto de la concentración en el sistema tipo peine PE-g-(net-PDMAAm)-comb-AAc

Las concentraciones estudiadas fueron de (3, 5, 10, 12, y 15) % AAc en agua, las soluciones se mezclaron perfectamente, dando una solución homogénea y se agregaron 8 ml de esta solución a las ampollas que contenían las películas de PE-g-(net-DMAAm) previamente irradiadas, a una intensidad de dosis de 10.67 kGy/h y razón de dosis de dosis de 6 kGy, con una cinética de reacción de 30 min, a 60 °C de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.3.3.1, y el comportamiento grafico se ilustra en la figura 4.3.3.1.

En la tabla de abajo se puede notar que ha concentraciones del monómero cercanas del 3% el porcentaje promedio de injerto de AAc se encuentra alrededor del 8%, y así sucesivamente, hasta lograr un 64% de injerto en concentración del 15%, lo que significa que a concentraciones mayores de monómero el % de injerto seguirá incrementando.

Tabla. 4.3.3-1. Resultados obtenidos en el injerto de AAc en el hidrogel variando la concentración.

Clave de la Muestra	Injerto de DMAAm	Wi PE-g-(net-DMAAm) (mg)	PE-g-(net-DMAAm)-comb-AAc (mg)	PE-g-(net-DMAAm)-comb-AAc (%)	Promedio de injerto (%)	Concentración De AAc %
EV114-2	21.54	49.8	55	10.44	7.97	3
EV150-1	19.52	50.8	53.6	5.51		
EV128-2	23.23	54.2	63.5	17.15	17.0	5
EV154-2	28.87	54	63.1	16.85		
EV115-2	22.55	57.2	70.3	22.90	24.24	10
EV150-2	27.46	59.4	74.6	25.58		
EV128-2	22.07	54.3	72.9	34.25	37.11	12
EV157-2	26.17	59.3	83	39.96		
EV147-2	23.47	57	96.3	68.94	64.74	15
EV141-2	29.68	58.3	93.6	60.54		

En la figura 4.3.3.1 Se logró observar el comportamiento de la concentración de AAc sobre el sistema de red entrecruzada PE-g-(net-DMAAm). Como se esperaba a mayor concentración de monómero se tiene mayores % de injertos, comparado con los estudios cuando la concentración era de 50% AAc estas tienen la misma tendencia con % de injertos mayores.

La concentración de monómero óptima fue de 10%, ya que a mayores concentraciones se forma gran cantidad de homopolímero que dificulta el lavado del sistema obtenido.

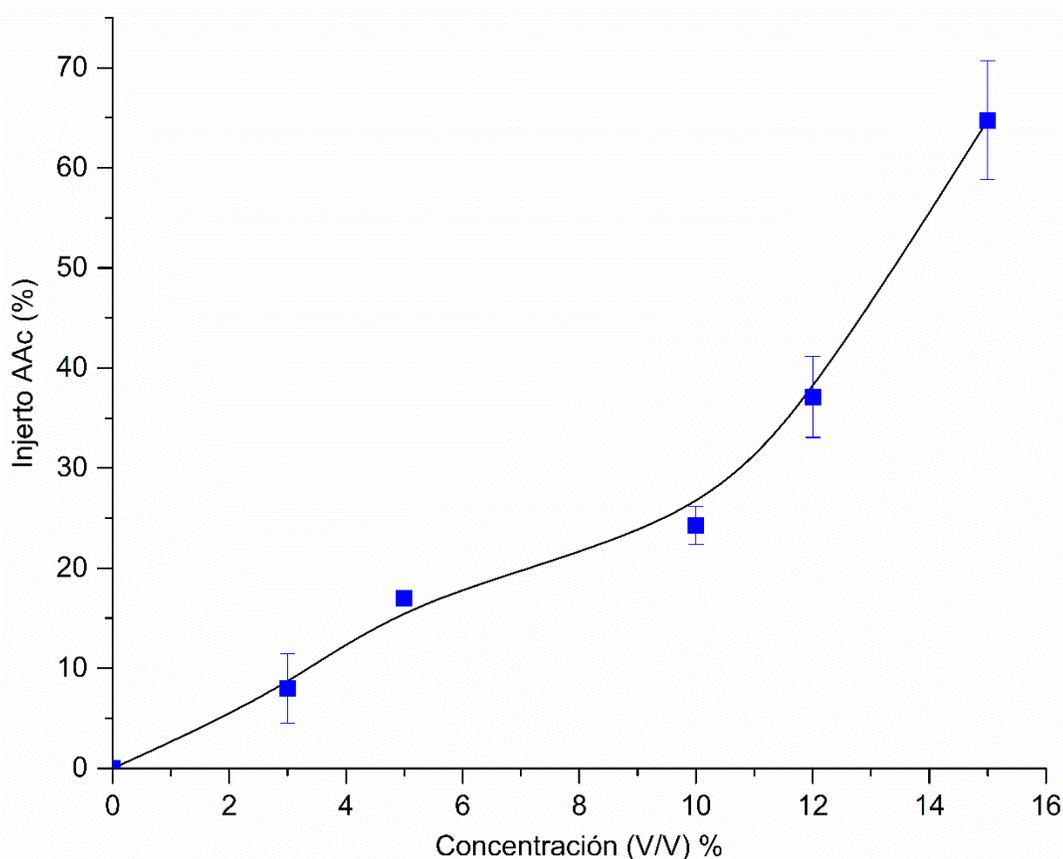


Fig.- 4.3.3.1. Gráfica correspondiente a valores de concentración de AAc en agua.

4.3.4 Efecto de la dosis de radiación en el sistema tipo peine PE-g-(*net*-PDMAAm)-comb-AAc

El monómero de AAc se injertó en la película del PE-g-(*net*-PDMAAm) por el método de preirradiación oxidativa, este proceso generó el sistema tipo peine, [PE-g-(*net*-PDMAAm)]-comb-AAc. Como se describió en el capítulo del desarrollo experimental, los hidrogeles PE-g-(*net*-PDMAAm) se mandaron a irradiar a una intensidad de dosis de 10.67 kGy/h y variando la dosis de (2,4 ,6, y 8) kGy en aire.

Los resultados del porcentaje de injerto de AAc alcanzados se muestran en la tabla 4.3.4.1, y la gráfica correspondiente 4.3.4.1se muestra el comportamiento de la polimerización del AAc inducida por la radiación gamma a diferentes dosis.

En la tabla 4.3.4.1 observamos el incremento de % injerto de AAc a medida que la dosis aumenta, por ejemplo en dosis de 2 kGy el injerto promedio de AAc se alcanza un 24.5%, y así sucesivamente hasta la dosis de 8 kGy alcanzando un 40.2% del monómero hacia la matriz del hidrogel, esto se debe que a mayor dosis de irradiación las cadenas del hidrogel generan mayor cantidad de radicales libres, aumento de las cadenas de PAAc iniciadas por los grupos peróxidos e hidroperóxidos.

Tabla. 4.3.4-1. Resultados obtenidos en el injerto de AAc en el hidrogel PE-g-(net-PDMAAm) a diferentes dosis.

Clave de la Muestra	Injerto de DMAAm %	Wi PE-g-(net-PDMAAm) (mg)	PE-g-(net-PDMAAm)-comb-AAc (mg)	PE-g-(net-PDMAAm)-comb-AAc (%)	Promedio de injerto (%)	Dosis kGy
EV105-2	22.05	57.6	69.1	21.35	24.52	2
EV163-2	28.13	59.2	75.6	27.70		
EV126-2	24.6	57.1	72.4	26.79	29.47	4
EV164-2	29.13	59.4	78.5	32.15		
EV29-2	24.27	50.9	65	29.70	32.08	6
EV166-2	18.10	52.4	70.4	34.35		
EV129-2	26.6	58.6	79.9	36.34	40.21	8
EV171-2	23.17	55.8	80.4	44.08		

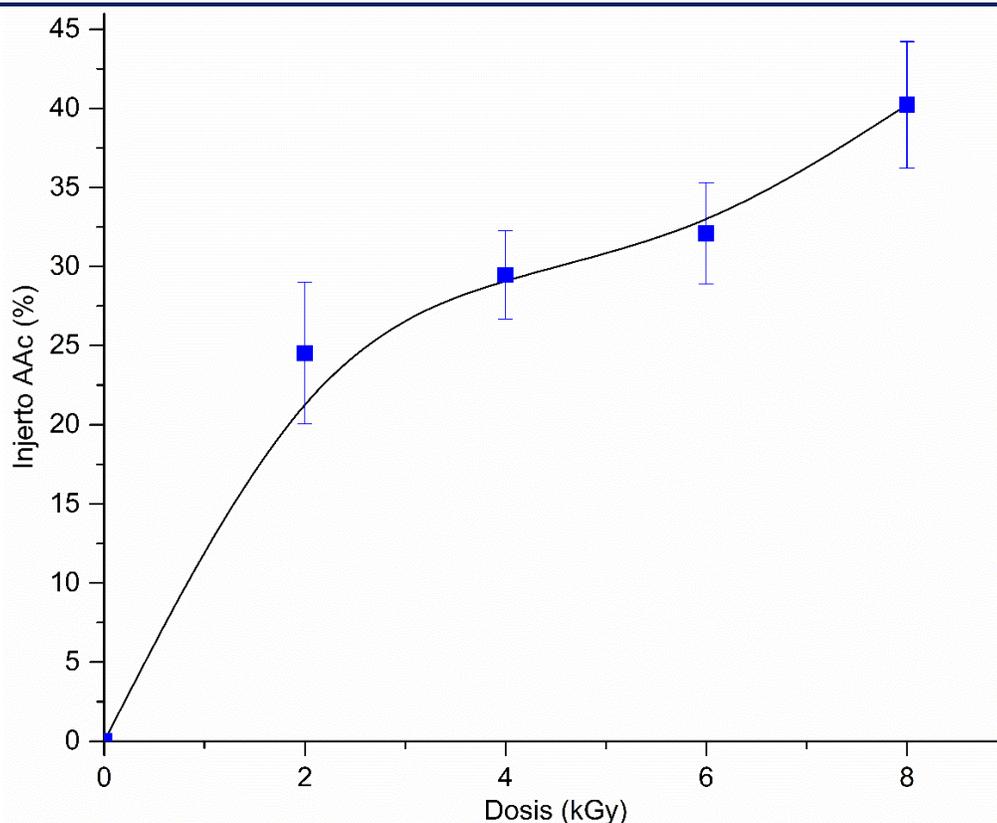


Fig.- 4.3.4.1. . Efecto de la dosis de radiación en el sistema tipo peine PE-g-(net-PDMAAm)-comb-AAc.

Se puede ver en la figura de arriba la influencia que tiene la dosis de irradiación sobre el porcentaje de injerto de AAc con la variación en la concentración del AAc en las películas entrecruzadas PE-g-(net-PDMAAm); como se puede apreciar, los porcentos de injerto de AAc en el hidrogel van aumentando desde la dosis de 2 kGy hasta los 8 kGy, lo que indica que una mayor dosis de irradiación habrá un mayor porcentaje de injerto, hasta llegar a una meseta en donde se alcance un valor máximo de injerto a una dosis de irradiación fija, lo que significara que mayor parte del monómero reaccionó, sin embargo para los fines de esta investigación solo se manipuló las dosis descritas y se decidió utilizar dosis de 4 kGy, con cinética de reacción de 30min, y temperatura de 60°C.

La temperatura fue la única variable que no se modificó, debido a los estudios realizados por (Neri et al., 2011), quienes investigaron el efecto de la temperatura en la síntesis de hidrogeles de injerto tipo peine a base de poli (ácido acrílico) y 4-vinilpiridina donde la variación de temperatura con intervalos de 50-60°C no mostraron cambios significativos.

4.3.5 Hinchamiento máximo en agua de los sistemas sintetizados

Como se describió en la parte experimental, la determinación de tiempo de hinchamiento máximo se realizó para los tres sistemas, es decir películas de copolímero de injerto, PE-g-DMAAM, con un porcentaje de injerto de DMAAM de 22-54% en peso, irradiadas a 10 kGy, películas entrecruzadas, PE-g-(*net*-PDMAAm), a diferentes dosis, (3, 5, 8 y 10) kGy, y las películas de hidrogel tipo peine, [PE-g-(*net*-PDMAAm)]-*comb*-AAc irradiadas a diferentes dosis, (2, 4, 6, y 8) kGy. Todos los hinchamientos se realizaron con agua bidestilada a temperatura de 25°C ± 0.5.

La figura 4.3.5.1 muestra el comportamiento para diferentes porcentos de injerto de PE-g-DMAAM, del tiempo, con respecto al hinchamiento límite.

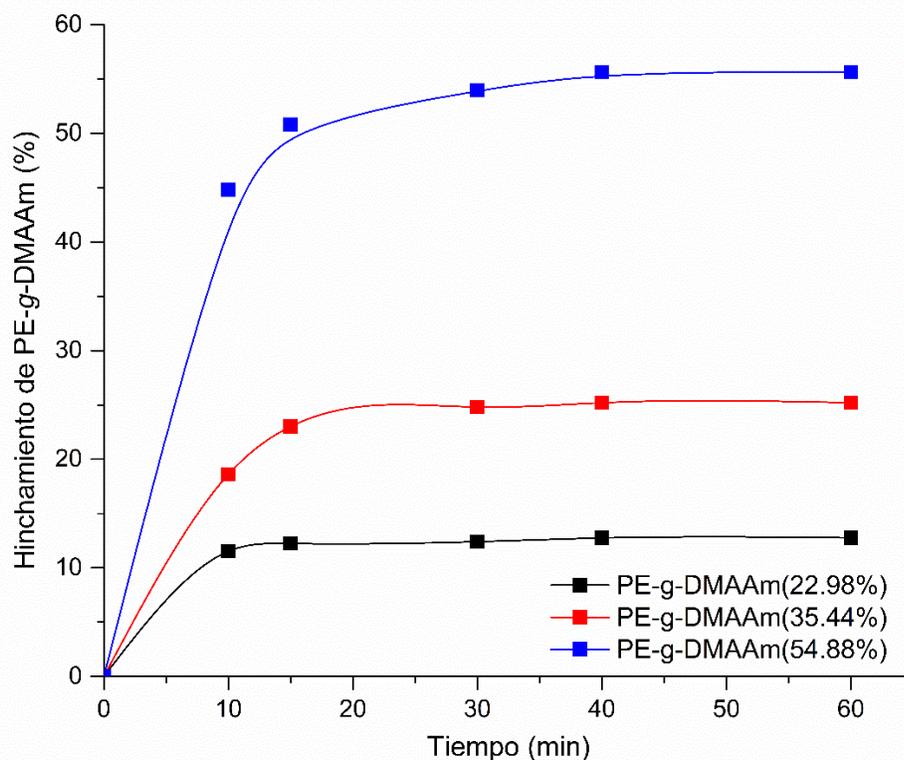


Fig.- 4.3.5.1. Comportamiento del porciento de hinchamiento del copolímero de injerto PE-g-DMAAM a 10kGy.

En la gráfica de arriba se puede observar que a mayor cantidad de DMAAM el sistema es más hidrofílico, el porciento de hinchamiento se da de la siguiente forma; para el copolímero de injerto PE-g-DMAAM (22.98%) se hincho 12%, para PE-g-DMAAM (35.44%) es del 25% y para el injerto PE-g-DMAAM (54.88%) un 55%, con lo que se puede corroborar que es debido a la naturaleza hidrofílica del monómero. También, podemos observar que se alcanza una meseta a partir de un tiempo límite de hinchamiento a los 40 min, lo que significa que el copolímero ya no puede absorber más moléculas de agua.

Los diferentes porcentajes de injerto de AAc con respecto al hinchamiento límite obtenidos en el sistema entrecruzado PE-g-(*net*-DMAAm) se pueden ver en la figura 4.3.5.2. Aquí se pudo observar que ocurre lo mismo que sucedió en el injerto de DMAAm, solo que ahora es sobre el sistema entrecruzado PE-g-(*net*-DMAAm), y el monómero injertado de AAc, el orden de crecimiento de hinchamiento sucede de la siguiente forma: para el 26 de injerto de AAc absorbió 22% > para el 36.35% de injerto de AAc absorbió 35% > y para el 68.95% de AAc 45%, como se puede ver hay una mayor hinchamiento a medida que aumenta el % de injerto de AAc comparado con copolímero de DMAAm que es menor, esto se debe a la miscibilidad del monómero de AAc en agua debido a los grupos funcionales ionizables generados de -OH, el tiempo necesario para que los sistemas obtenido alcancen el equilibrio de hinchamiento depende de la composición del copolímero y del grado de entrecruzamiento por lo que se observó un tiempo máximo de hinchamiento a los 150 min.

Es importante mencionar las condiciones con las cuales se realizaron los hinchamientos, para el injerto que contiene 26.8% de AAc sobre el sistema entrecruzado PE-g-(*net*-DMAAm) con una dosis de 4 kGy y una concentración de 10 % de AAc, el que contenía 36.3% de injerto de AAc a dosis de 6 kGy y una concentración de 10% (AAc/H₂O) y para el 68.9% de AAc a una dosis de 8 kGy y una concentración de 15 %. Con base en estos resultados se decidió trabajar con injertos cercanos al 35% de hinchamiento, con relación volumen 10% AAc, y dosis de 4 kGy, ya que a mayores concentraciones de monómero se forma gran cantidad de homopolímero que dificulta el lavado del sistema obtenido.

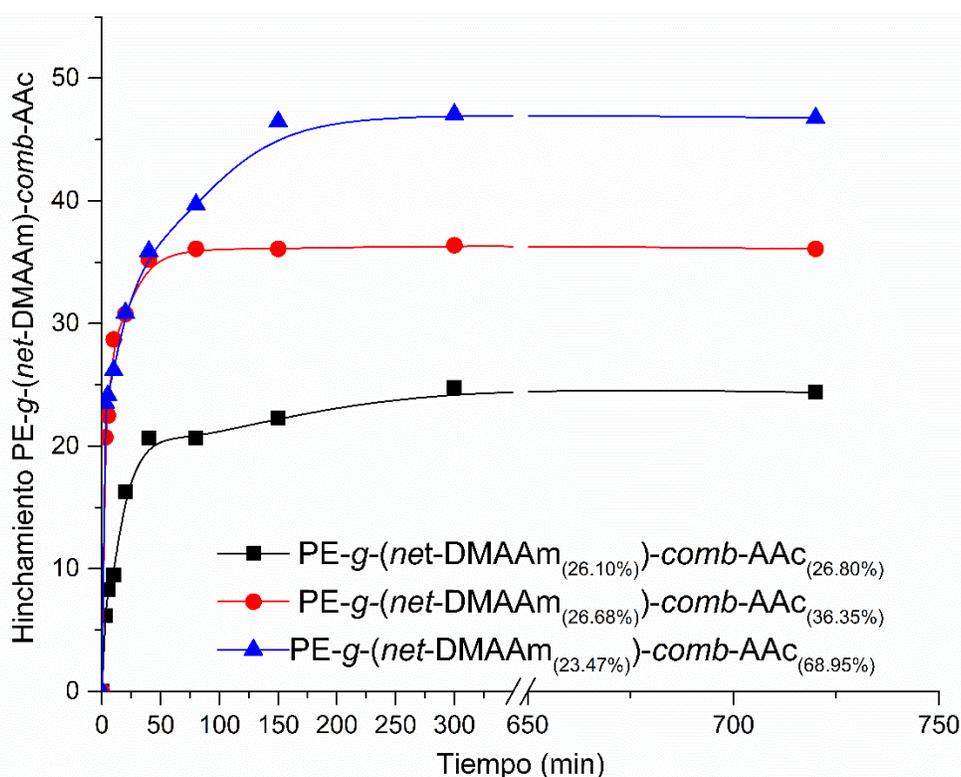


Fig.- 4.3.5.2. Comportamiento del porcentaje de hinchamiento del sistema PE-g-(*net*-DMAAm)-comb-AAc, en función del tiempo, a diferentes % de injerto del AAc.

Las curvas de hinchamientos máximos para los sistemas estudiados se pueden apreciar en la figura 4.3.5.3. Al comparar los tres sistemas, se puede observar un mayor hinchamiento cuando el sistema contiene un mayor injerto de AAc. Esto se debe principalmente a la presencia de sitios activos iónicos presente en el AAc.

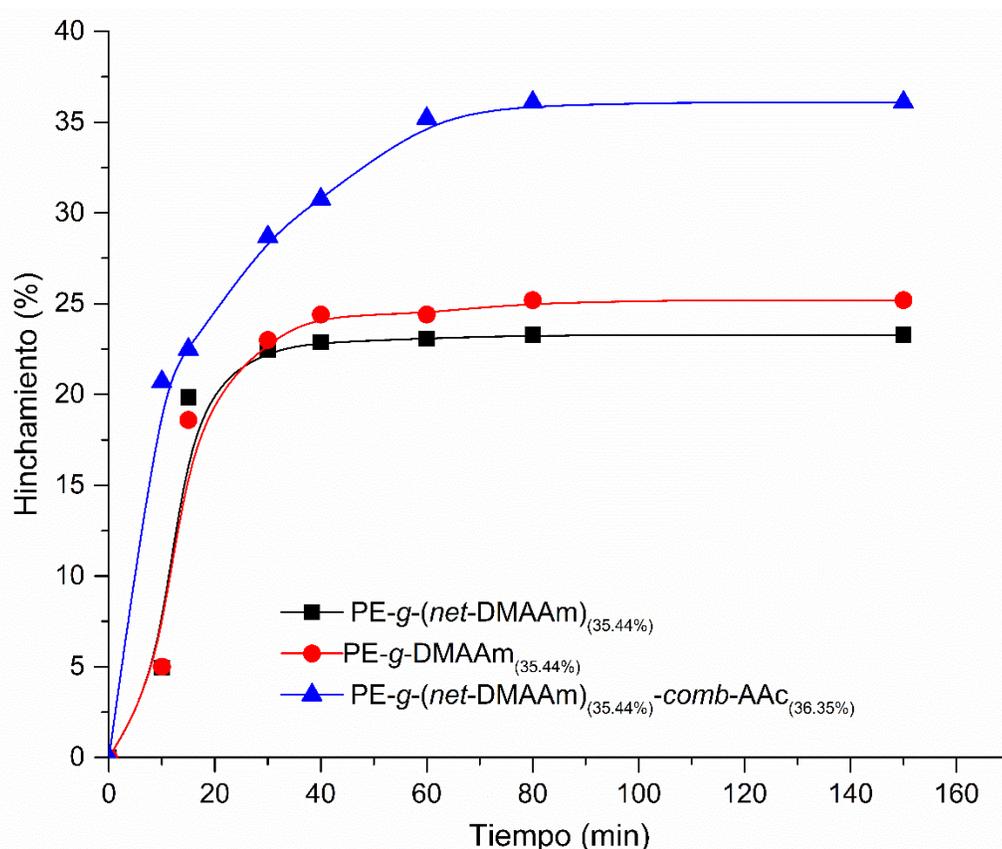


Fig.- 4.3.5.3. Comportamiento del porciento de hinchamiento de los tres sistemas en función del tiempo, a diferentes porcentajes de injerto del AAc.

Se puede observar un incremento del % de hinchamiento mayor del 10% cuando el sistema tipo peine contiene el monómero de AAc. Esto también se le atribuye a las interacción de los grupos hidrofílicos del DMAAm que aunque se encuentren entrecruzados permite la mayor absorción de agua en el sistema.

4.3.6 pH crítico del sistema tipo [(PE-g-(net-PDMAAm)]-comb-AAc

Para la determinación del pH crítico del sistema tipo peine se realizó una solución de control de pH; para esto se seleccionó una solución amortiguadora con cambios de pH. De esta solución, se elige con el valor de pH que se desee trabajar a la temperatura y concentración deseada, cercanas al pKa del material a estudiar. Estas soluciones se pueden preparar con fosfatos y citratos que muestran un desplazamiento significativo en el valor de pH con cambios de concentración. Los valores de pH estudiados fueron desde el estado ácido hasta formar una solución básica es decir de 2 a 8 respectivamente a temperatura ambiente.

Asumiendo que las membranas aniónicas o catiónicas pueden ser consideradas como polielectrolitos, la ecuación de Henderson-Hasselbach (De Levie, 2003) puede ser aplicada en el equilibrio, y expresa que el valor de pH en el equilibrio es una función del grado de disociación (α),

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (4.3.6.1)$$

La constante de acidez K_a está relacionada directamente con el valor de pH crítico (ecuación 1) sin ser igual al pH crítico, sólo cuando el grado de disociación es $\alpha = 0.5$; entonces el término logaritmo es igual a cero y en ese caso $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Experimentalmente el pH crítico del hidrogel de AAc injertado en la matriz entrecruzada PE-g-(net-DMAAm), [(PE-g-(net-DMAAm))-comb-AAc se estimó gráficamente como el punto de inflexión de la curva hinchamiento en función del pH del medio y se representa esquemáticamente en la gráfica 4.3.6.1.

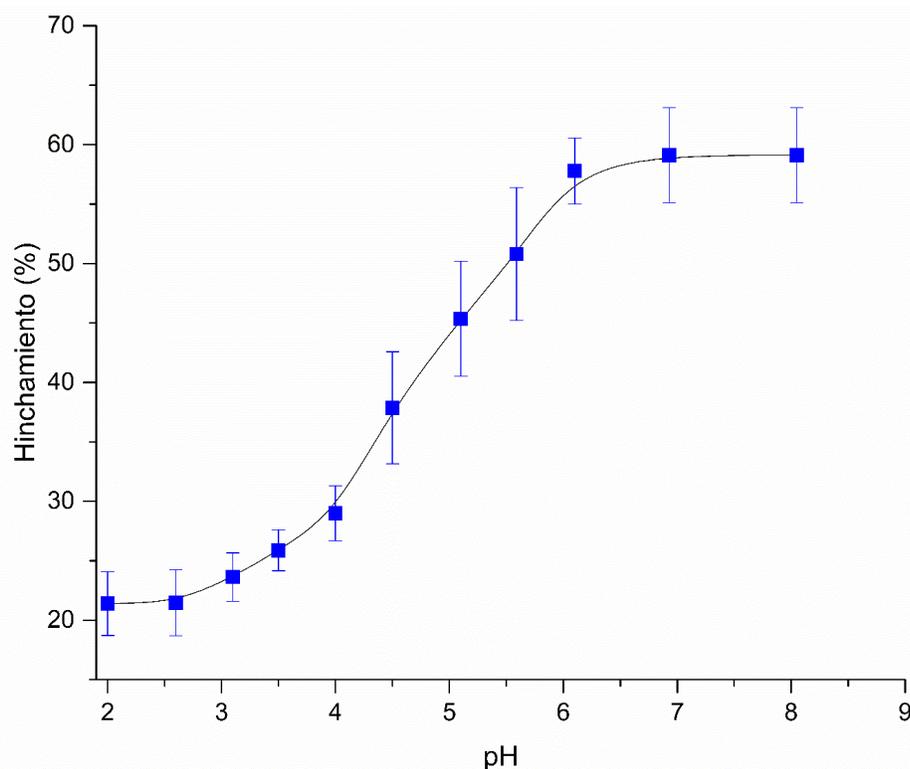


Fig.- 4.3.6.1. . Hinchamiento del hidrogel [(PE-g-(net-DMAAm))-comb-AAc en función del pH de la solución $T=25.0\pm 0.2$ °C.

La figura 4.3.6.1 muestra el hinchamiento de los sistemas [(PE-g-(net-DMAAm)_(30.45%)-comb-AAc_(28.62%)] y [(PE-g-(net-DMAAm)_(30.45%)-comb-AAc_(29.82%)], los cuales se realizaron por duplicado aquí se muestra el promedio, podemos observar un cambio entre pH 4-6 el cual está descrito por una curva sigmoide y su derivada corresponde al pH crítico 4.6 la cual se relaciona con el pKa de 4.5 del AAC reportado para hidrogeles de poli(ácido acrílico) (Ende y Peppas, 1996).

Cuando las películas se encuentran en pH básico, los grupos ácidos del AAc se encuentran desprotonados (carga negativa), por lo que las cadenas se expanden debido a la repulsión que experimentan permitiendo de esta manera que las moléculas de H₂O penetren entre ellas y exista el hinchamiento, cuando el pH es ácido los grupos ácidos se encuentran protonados por lo que existe contracción y disminución en el porcentaje de hinchamiento.

4.4 Caracterización del material tipo peine [PE-g-(*net*-DMAAm)-*comb*-AAc]

A continuación, se describe los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales estudiados.

4.4.1 Caracterización de las películas PE-g-DMAAm y PE-g-(*net*-DMAAm)-*comb*-AAc por medio del cambio en sus dimensiones físicas

Las películas del copolímero de injerto, PP-g-DMAAm y los sistemas tipo peine PE-g-(*net*-DMAAm)-*comb*-AAc de cada reacción respectivamente presentaron una apariencia opaca, y cambios en las dimensiones físicas y una mayor rigidez dependiendo del porcentaje de injerto obtenido para ambos casos. En las figuras 4.4.1.1, 4.4.1.3 se observan estos comportamientos.



Fig.- 4.4.1.1. Cambio de dimensiones del material injertado PE-g-DMAAm.

Observamos en la figura 4.4.1.1 de izquierda hacia derecha el PE sin modificar, las siguientes son injertadas con DMAAm, teniendo injertos de (35, 60, 90 y 200 %) respectivamente. Esto se debe principalmente por la cinética de la reacción, es decir a mayor tiempo de reacción las películas de PE alcanzan un mayor porcentaje de injerto. Por otro lado, el cambio en las dimensiones físicas del área y espesor de los copolímeros de injerto de PE-g-DMAAm y de los sistemas tipo peine PE-g-(*net*-DMAAm)-*comb*-AAc permitieron conocer si el injerto se formó en superficie o en masa. Esta diferencia de área en las películas se obtuvo por comparación con el área inicial de las películas de PE sin injertar con dimensiones iniciales de 1.2 X 4.0 cm de ancho y largo respectivamente. El cambio de área se calculó como el porcentaje total de cambio de área con referencia al área inicial, tablas 4.4.1.1 y 4.4.1.2.

$$\Delta\text{Area (\%)} = \frac{[A_f - A_i]}{A_i} \times 100$$

Donde A_i es el área inicial de la película sin injertar y A_f es el área de las películas injertadas. Las figuras 4.4.1.2 y 4.4.1.4 muestran el cambio de área para los sistemas estudiados. Los resultados (tabla 4.4.1.1) muestran cambios tanto en el espesor como en el área promedio de las películas injertadas de PE-g-DMAAm, esto indica que el injerto de DMAAm procede por difusión del monómero hacia la

masa de la película de PE, y al reaccionar forma el copolímero de injerto, lo que incrementa las dimensiones de la película de PE.

Tabla. 4.4.1-1. Medidas del área promedio de las muestras de copolímero de injerto, PE-g-DMAAm, obtenidas por el método preirradiación oxidativa; $I= 7.75 \text{ kGy/h}$, $D= 10\text{kGy}$. Injertadas con DMAAm a $T=60^\circ\text{C}$, concentración 10 %.

Clave muestra	Tiempo de reacción (h)	Promedio Injerto (%)	Espesor (mm)	Área (cm^2)	Δ Área (%)	Promedio Δ Área (%)
PE	----	-----	0.10	4.8	--	
EV107-1	6	17.4	0.11	5.02	4.58	4.58
EV164-1	12	37.6	0.11	5.08	5.83	5.83
EV122-1	13	46.4	0.12	5.05	5.20	6.03
EV122-2	13		0.13	5.13	6.87	
EV130-1	14		0.15	5.23	8.95	
EV130-2	14	60.3	0.14	5.28	10	9.65
EV135-1	14		0.17	5.28	10	
EV135-2	16	68.9	0.15	5.31	10.62	10.83
EV108-1	16		0.17	5.33	11.04	
EV108-2	17	77.3	0.18	5.45	13.54	13.54
EV120-1	18	102.6	0.25	5.58	16.25	16.87
EV120-2	18		0.26	5.64	17.5	
EV118-1	20	194.3	0.31	6.37	32.70	31.87
EV118-2	20		0.30	6.29	31.04	

Por ejemplo para la muestra de PE-g-DMAAm con 46.4% promedio de injerto de DMAAm se observó un aumento de $\approx 0.03\text{mm}$ en el espesor de la película injertada con respecto a la película de PE sin injertar y un cambio de área del 2.0% aproximadamente. Se alcanza el máximo cambio en espesor y área para los copolímeros de injerto de DMAAm con 194% que presentan un cambio de espesor de $\approx 0.20 \text{ mm}$ y un cambio de área de 31.87% con respecto a las medidas iniciales de la película de PE sin injertar.

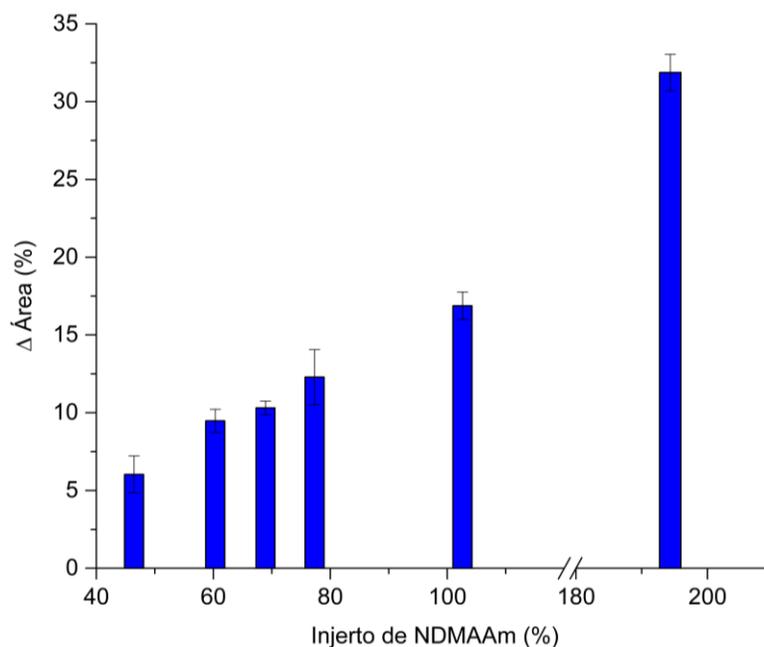


Fig.- 4.4.1.2. Cambio de área promedio en función del injerto promedio de DMAAm en el copolímero de injerto PE-g- DMAAm.

La figura 4.4.1.2 muestra el cambio en el área promedio en función del injerto promedio de PDMAAm; se observa que cerca del 17.4% en peso inicia el injerto en masa de PDMAAm en la película de PE. También se observa que el injerto en masa aumenta considerablemente, es decir, presenta un comportamiento exponencial con respecto al porcentaje de injerto.

En la figura 4.4.1.3 observamos de izquierda hacia la derecha el sistema entrecruzado PE-g-(*net*-DMAAm) sin modificar, y las siguientes son las injertadas con el monómero de AAc, PE-g-(*net*-DMAAm)-*comb*-AAc. Teniendo injertos de (35, 60, 90 y 200 %) respectivamente.

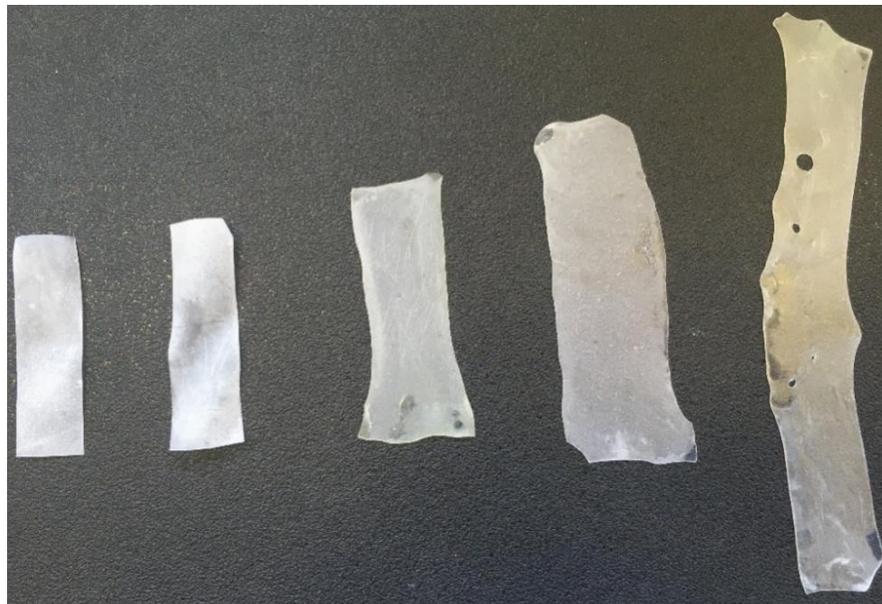


Fig.- 4.4.1.3. Cambios de dimensiones del hidrogel tipo peine PE-g-(*net*-PDMAAm)-*comb*-AAc; a injertos de 0, 35,60,90 y 200% respectivamente.

Con respecto a los resultados el cambio en las dimensiones físicas del área y espesor se puede concluir que injertos mayores del 90% para los monómeros de DMAAm y AAc se lleva a cabo en masa. En el caso del sistema tipo peine PE-g-(*net*-DMAAm)-*comb*-AAc, además de los cambios de dimensiones y espesor se notó considerablemente un cambio de color amarillento a medida que fue mayor el porcentaje de injerto de AAc, llegando a formar unas grietas en la superficie del sistema.

La tabla 4.4.1.2 muestran cambios tanto en el espesor como en el área promedio del sistema entrecruzado PE-g-(*net*-DMAAm), esto indica que el injerto de PAAc procede por difusión del monómero hacia la masa del hidrogel, y al reaccionar forma el injerto, lo que incrementa las dimensiones de la película final es decir, PE-g-(*net*-DMAAm)-*comb*-AAc. También podemos notar el porcentaje de injerto con respecto a la concentración y dosis de irradiación, dejando fija la cinética de reacción con respecto al tiempo en las primeras tres filas de la tabla, como se observa en la concentración 10:90 % [AAc/H₂O] y con dosis de 2 kGy el % de injerto oscila en 14%, y se incrementa a medida que la dosis aumenta. Así para la muestra de PE-g-(*net*-DMAAm) con 42.45% injerto de AAc, se observó un aumento de ≈ 0.012 mm en el espesor de la película injertada con respecto a la del hidrogel sin injertar y un cambio de área del 3%.

Sin embargo, cuando se tiene una concentración 50:50% [AAc/H₂O] y una de 6 kGy. Se alcanza el máximo cambio en espesor y área para los sistemas tipo peine de injerto de AAc con 771.65%, esto representa un cambio de espesor de ≈ 0.24 mm y un cambio de área de 243.16% con respecto a las medidas iniciales del sistema entrecruzado sin injertar AAc.

Tabla. 4.4.1-2. Medidas del área promedio de las muestras del sistema tipo peine PE-g-(net-PDMAAm)-comb-AAc, obtenidas por el método de preirradiación oxidativa; $I = 7.75$ kGy/h, $D = (6$ kGy. Injertadas con AAc a $T=60$ °C.

Clave Muestra	Concentración [AAc/H ₂ O] % volumen	Tiempo de reacción (min)	Dosis (kGy)	Injerto de AAc (%)	Espesor (mm)	Área (cm ²)	Δ Área (%)
PE-g-DMAAm		11 h		---	0.11	5.05	--
EV24-1	10:90	30	2	13.43	0.11	5.09	0.79
EV105C-2	10:90	30	4	21.35	0.12	5.08	0.59
EV95C-2	10:90	30	6	34.34	0.13	5.28	4.55
EV133C-2	50:50	30	6	42.45	0.15	5.48	8.51
EV114C-2	50:50	60	6	204.73	0.16	10.03	98.61
EV124C-2	50:50	90	6	375.31	0.16	13.80	173.26
EV147C-2	50:50	120	6	771.65	0.24	17.33	243.16

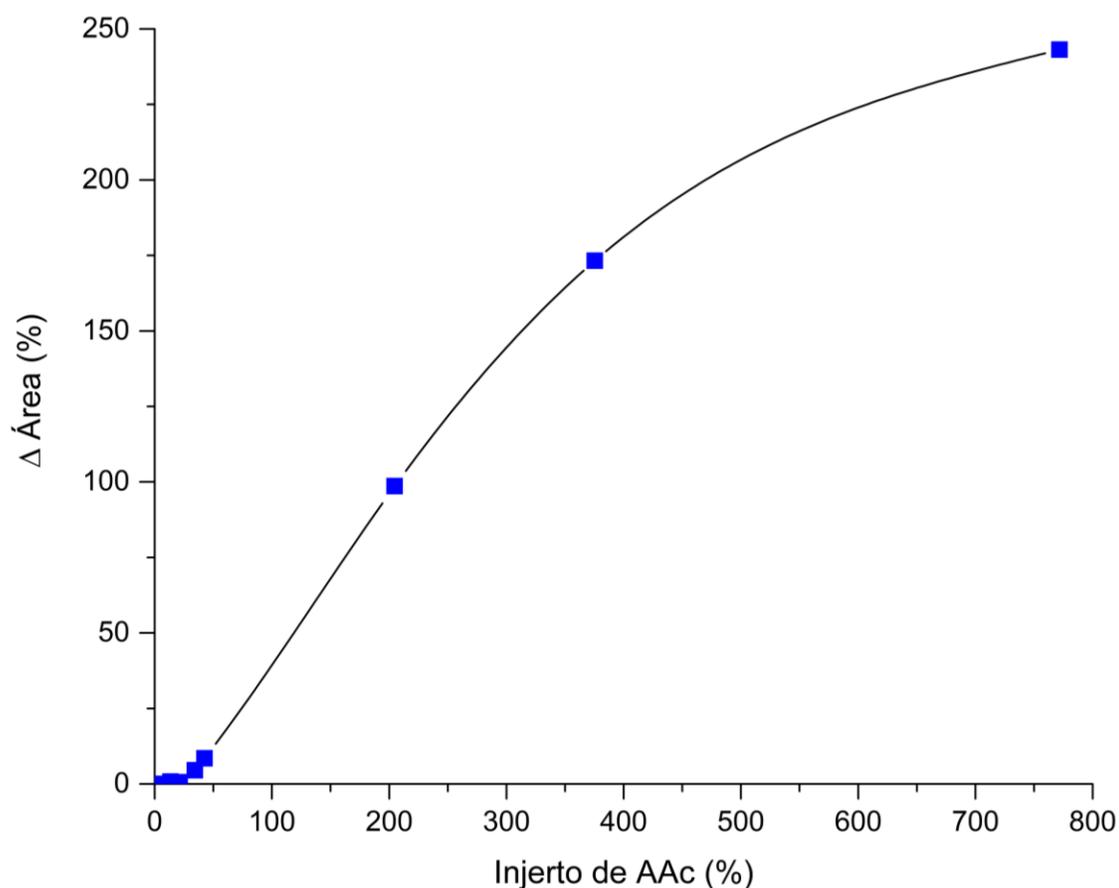


Fig.- 4.4.1.4. Cambio de área promedio en función del injerto de AAc en el hidrogel entrecruzado PE-g-(net-DMAAm).

La gráfica (figura 4.4.1.4) muestra el cambio en el área en función del injerto de AAc; se observa que cerca del 205% de injerto de AAc el $\Delta_{\text{area}} = 98.61\%$ en el hidrogel. También se observa que el

injerto en masa al inicio es lento, esto significa que requiere de un tiempo de inducción y después presenta un comportamiento exponencial con respecto al porcentaje de injerto.

4.4.2 Análisis de espectroscopía de infrarrojo FTIR de los diferentes sistemas.

Los espectros de FTIR de los sistemas: (A) película de PE puro, (B) PE-g-DMAAm_(30.36%), irradiado a 10 kGy, el hidrogel entrecruzado de la película de, (C) PE-g-(*net*-DMAAm)_(22.98%) a 5 kGy, y de la película de hidrogel tipo peine, (D) [PE-g-(*net*-DMAAm)_(30.45%)-*comb*-AAc_(28.62%)] injertado a 4 kGy, fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier con un dispositivo de reflexión total atenuada (FTIR-ATR); en la figura 4.4.2.3 se observan los sistemas estudiados, donde se pudieron ilustrar las bandas y/o señales características de los grupos funcionales para cada sistema analizados.

El polímero sin modificar PE, presentó bandas correspondientes en $(2915-2848) \text{ cm}^{-1}$ estos correspondieron a los movimientos de tensión de estiramientos de los enlaces C-H (stretch), así las bandas $(1472-1463) \text{ cm}^{-1}$ a movimientos de flexión de enlace CH₂ (bend), y $(729-718) \text{ cm}^{-1}$ al balanceo de enlaces CH₂ (rock), al compararlo con lo reportado por M.R. Jung et (2018), corresponden a los obtenidos en esta descripción para el PE.

También se realizó el espectro del polímero PDMAAm, donde se logró observar señales 1255 cm^{-1} del enlace (C-N) donde el carbono pertenece al carbonilo, se observa ésta señal (C=O) en 1611 cm^{-1} y las señales de metilo y metilenos presentes tanto en la matriz polimérica de PE como de la DMAAm diferenciándose por una banda en 1139 cm^{-1} que representa a dos metilos geminales presentes en la DMAAm, la banda en 1096 cm^{-1} que aparece en el injerto nos indica la presencia de una enlace carbono-oxígeno-carbono (C-O-C) características del grupo éster formado en el proceso de preirradiación oxidativa. Así también se observaron señales en $(3450, 2925, 2854) \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los estiramientos N-H₂ y C-H, respectivamente, estas son las bandas más características del copolímero de injerto, los cuales corresponden a lo reportado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST).

Podemos observar el espectro del copolímero de injerto PE-g-DMAAm, que mostró las señales que presento el PDMAAm por lo que podemos concluir que el injerto se realizó en el PE. También se observó como los estiramientos C-H del polímero PE mostraron una menor intensidad en las bandas al estar injertado en el monómero, esto es de esperarse ya que en las cadenas del polímero al generar radicales libres en una reacción de adición se unen con las dobles ligaduras del monómero para formar el copolímero de injerto, así también observamos una flexión de enlace CH₂ del injerto característico a las bandas del monómero solo. La figura 4.4.2.1 muestra de manera más ilustrativa lo descrito anteriormente.

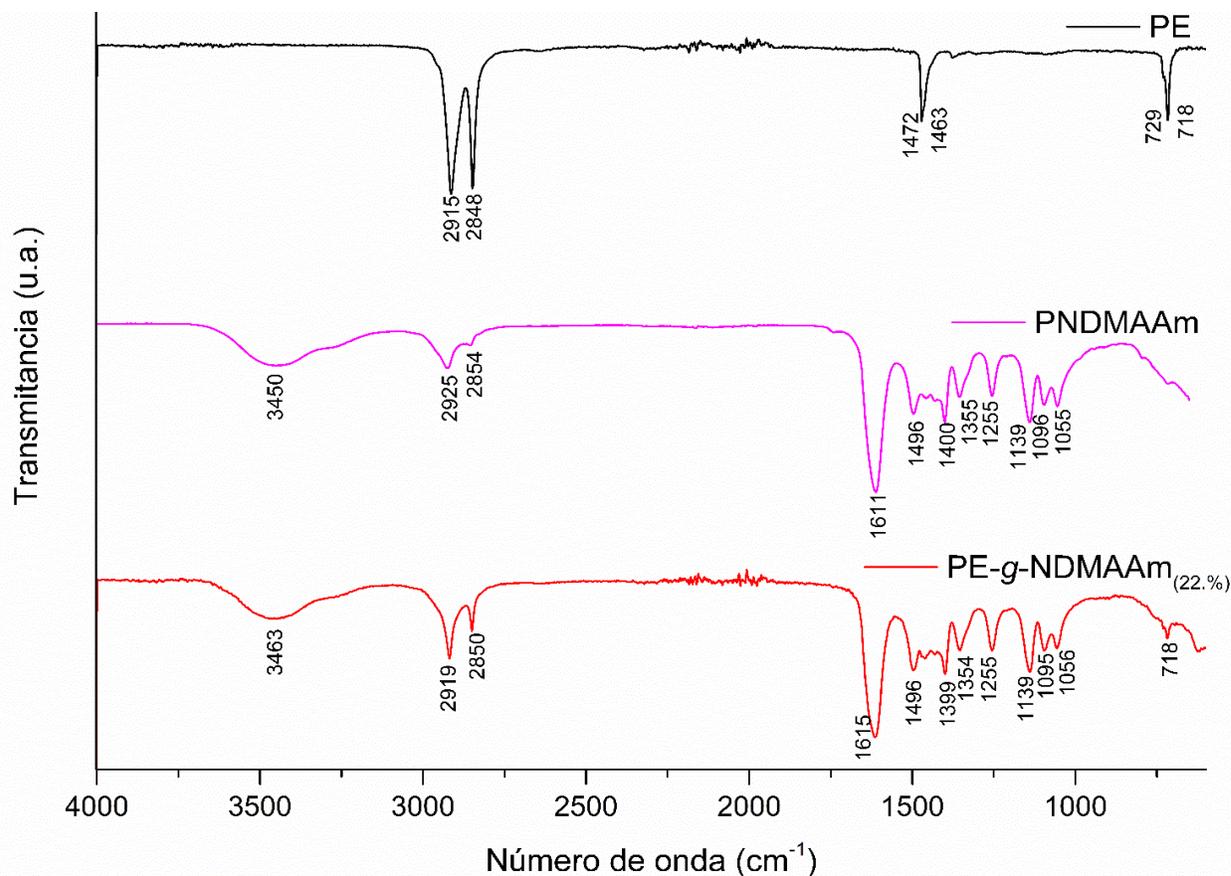


Fig.- 4.4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo FTIR de PE, DMAAm, PE-g-DMAAm (22%).

El espectro de la matriz entrecruzada PE-g-(*net*-DMAAm) (22.98%) mostró señales similares a los descritos en el copolímero de injertó. En la figura 4.4.2.2 se observan los espectros PE-g-(*net*-DMAAm) (22.98%), el PAAc y el hidrogel tipo peine [PE-g-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc, en el espectro de PAAc se observó señales características de estiramiento asimétrico del grupo carbonilo C=O en 1692 cm^{-1} , en 2927 cm^{-1} el estiramiento O-H, así como en 1449 cm^{-1} , 1416 cm^{-1} se observaron las señales de estiramiento de flexión C-H, y finalmente en 1223 cm^{-1} , y 1162 cm^{-1} la banda CO.

Por su parte en el hidrogel tipo peine [PE-g-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc, se observaron las señales de estiramiento asimétrico del grupo carbonilo C=O en 1715 cm^{-1} y a los $(2919-2850)\text{ cm}^{-1}$ que pertenecen a la combinación de absorción de las bandas de estiramiento de tensión C-H. Las bandas de $(1715-1598)\text{ cm}^{-1}$ se deben al anión carboxilato que se confirma en otra señal a 1404 cm^{-1} que está relacionado con el modo de estiramiento simétrico del anión carboxilato.

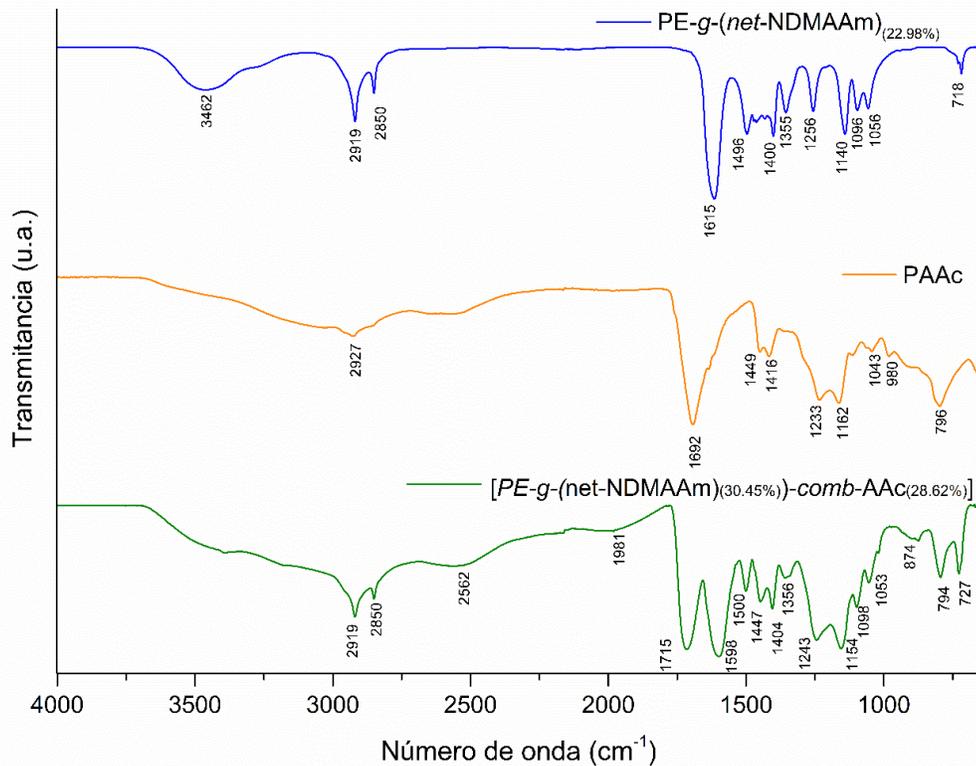


Fig.- 4.4.2.2. Espectroscopía de infrarrojo FTIR de, PE-g-(net-DMAAm (22%)), PAAc, [PE-g-(net- DMAAm) (30.45%)-comb-AAc (28.62%)].

Los espectros juntos de los sistemas estudiados se pueden observar con mayor detalle en la figura 4.4.2.3.

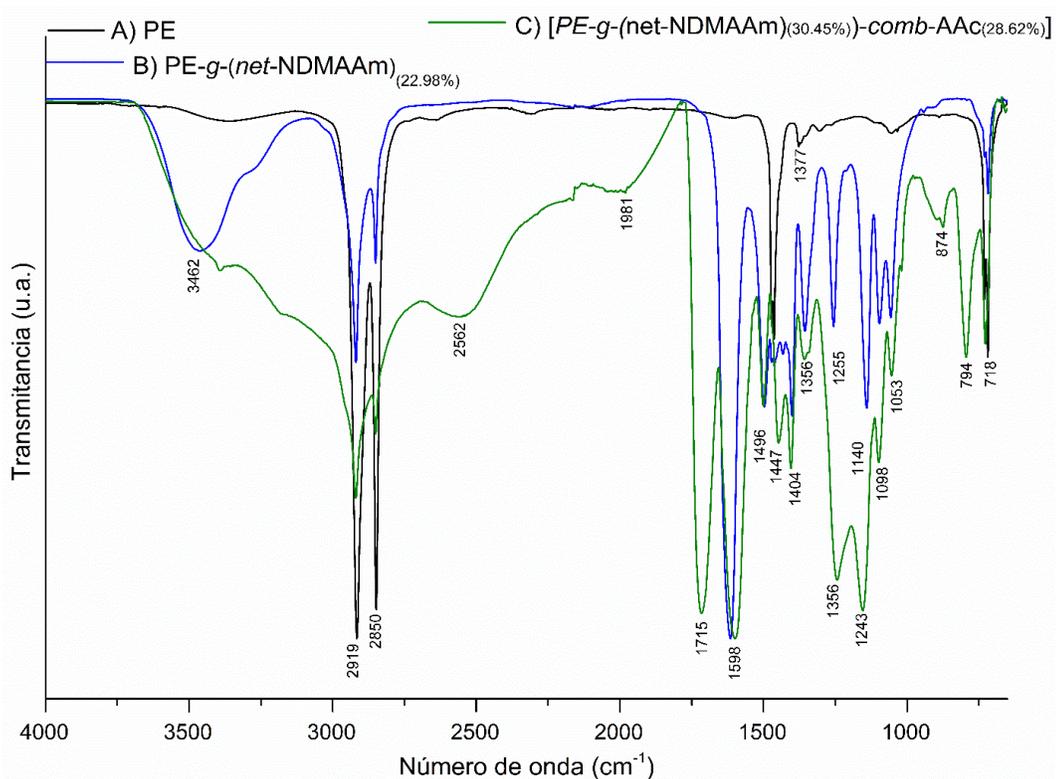


Fig.- 4.4.2.3. Comparación de los espectros A) PE puro, B) el entrecruzado de PE-g-(net-DMAAm) (22.98%) a 5 kGy, y C) la película de hidrogel tipo peine, [PE-g-(net- DMAAm) (30.45%)-comb-AAc (28.62%)].

4.4.3 Difracción de rayos X del polímero PE, y el injerto PE-g-(DMAAm)

La unidad asimétrica (base primitiva) de la celda unidad del PE es semicristalino, consta de 3 átomos: un solo átomo de carbono y dos átomos de hidrógeno y la poli (DMAAm) es un polímero amorfo (Schmacke, 2010). La relación de estructura entre las fases cristalina/amorfa del PE se modificó después del injerto del poli (DMAAm) y esta modificación se siguió por dispersión de rayos-X.

El espectro de difracción de rayos-X, WAXD, se muestra en la gráfica 4.4.3.1 El espectro (A), indica que la película de polietileno contiene un porcentaje de fases cristalina/amorfa de 46%, mientras el espectro (B) del copolímero de injerto de poli(DMAAm) en la película PE, PE-g-AAc(41.1%) indica que la relación entre la fase cristalina y la fase amorfa de la película es menor que la de la película de PE sin modificar, esto es de 42 %.

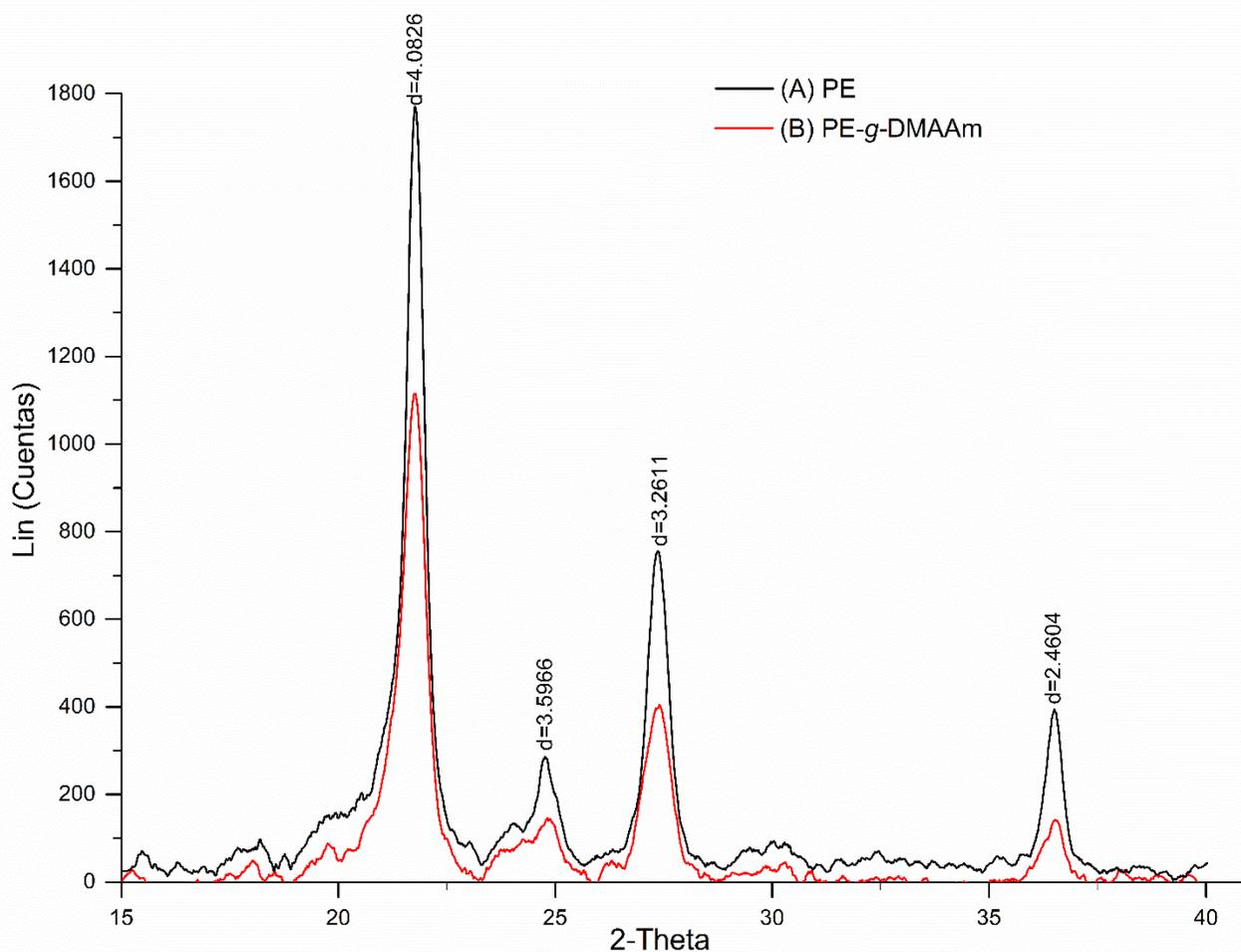


Fig.- 4.4.3.1. Diffractograma del polímero PE (A) y el copolímero de injerto PE-g-DMAAm (41.1%) (B).

En la figura 4.4.3.1 podemos observar en los espectros de dispersión de rayos-X de ambos materiales que la intensidad de los picos de cristalinidad, pertenecen a las distancias interplanares (d_{hkl}) donde hkl corresponden a los índices de Miller y los ángulos de reflexión (2θ). Esto permite indexarlo y relacionarlo con los planos de un sistema cristalino y los parámetros de red, utilizando la ecuación de Bragg, tal y como lo observamos en la tabla 4.4.3.1 y 4.4.3.2. Vemos que la cristalinidad del PE puro

decrece significativamente con el injerto de PDMAAm, mientras que el desplazamiento en la posición de los picos no cambia.

Tabla. 4.4.3-1. Datos del espectro de rayos-X de la película de polietileno.

Angulo 2θ	d (Å) Interplanar	Intensidad (No. cuentas) Lin	%	Cálculo del Área Cps x 2θ	Área cristalina %	Amorfa %
21.74	4.08	1750	100			
24.73	3.59	350	44.7			
27.32	3.26	750	55.4			
36.49	2.46	410	32.6			
				2324.6		
				980.3		
					46	
						54

Tabla. 4.4.3-2. Datos del espectro de rayos-X de la película de injerto PE-g-(DMAAm).

Angulo 2θ	d (Å) Interplanar	Intensidad (No. cuentas) Lin	%	Cálculo del Área Cps x 2θ	Área cristalina %	Amorfa %
21.759	4.08	1100	100			
24.823	3.58	120	53.1			
27.334	3.26	390	58.0			
36.510	2.45	115	33.3			
				19736		
				901.1		
					42	
						58

Las áreas cristalinas se caracterizan por una disposición regular de cadenas del PE densamente empaquetadas, estas cadenas se ordenan en una celda unitaria ortorrómbica figura 4.4.3.2 El difractograma figura 4.4.3.1 muestra cuatro picos prominentes en el rango 2θ de 15° - 40° , con picos a 21.74° (equivalente a distancia interplanar de 4.0826 \AA), y 24.73° (3.5966 \AA) correspondiente a los planos (110), y (200) respectivamente, los planos (210) y (020) corresponden a los picos con distancia (3.2611 y 2.4604) \AA . (Reddy & Das, 2006).

Los parámetros de red de la celda de la unidad PE son $a = 7: 4241 \text{ \AA}$, $b = 4: 9491 \text{ \AA}$ y $c = 2: 5534 \text{ \AA}$. El grupo espacial es Pmna ($N^0 53$), descrito de las Tablas internacionales para cristalografía, volumen A (Theo Hahn, 316 C.E.). Las cadenas macromoleculares del PE pasan a través de la celda en la dirección del eje c de la celda unitaria y cada celda unitaria está ocupada por dos cadenas. La distancia interplanar para el sistema ortorrómbico se muestra en la siguiente ecuación 4.4.3.1. Con base en estos datos se corroboró con los datos obtenidos en los difractogramas, obteniendo resultados muy similares, es decir se encontró que el parámetro de red a, b, y c (Alexander & Charlesby, 1937).

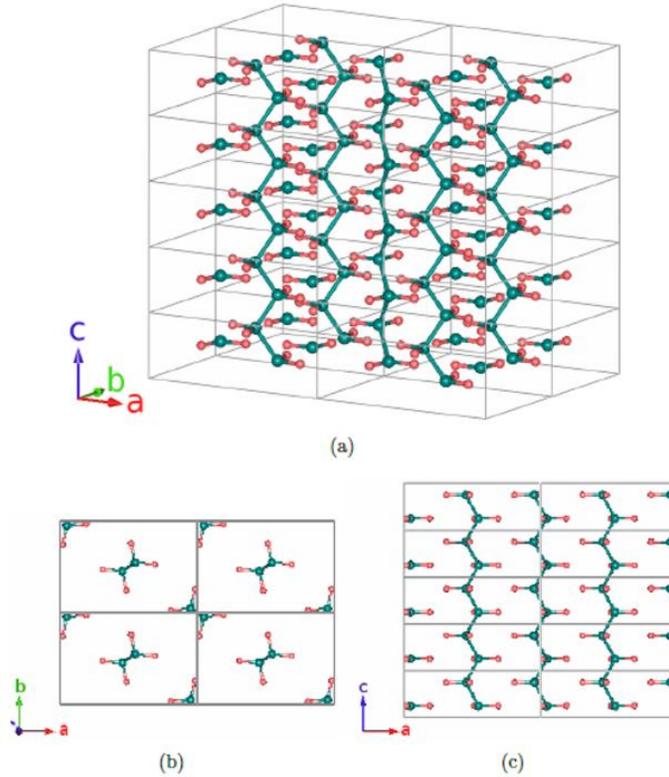


Fig.- 4.4.3.2. Celdas unitarias del LDPE (no primitivas) desde diferentes ángulos de visión: (a) celda unitaria completa. (b) Vista superior. (c) Vista frontal.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad 4.4.3.1.$$

El grado de cristalinidad del material, se puede determinar mediante el análisis de la intensidad de la radiación de rayos X dispersada por la muestra. Esta en relación con los picos del difractograma, suponiendo que la relación entre la cantidad de material cristalino y amorfo es igual a la relación de la intensidad total (integrada) de la parte cristalina y amorfa del diagrama. Así, la fracción de cristalinidad, x_c , viene dada por la ecuación 4.5.3.2:

$$x_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} = \frac{\int s^2 I_c(s) ds}{\int s^2 I(s) ds} \quad 4.4.3.2.$$

donde $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, $I(s)$ es la intensidad total dispersada, $I_c(s)$ es la intensidad correspondiente a las zonas cristalinas, e I_a la de las zonas amorfas. Con base en esta relación se puede obtener la fracción de cristalinidad del material estudiado, para elPE se tiene un 46% de cristalinidad y para el material injertado con DMAAm se obtuvo 42%, este resultado se obtuvo del difractograma estudiado.

El proceso de injerto PE-g-DMAAm se puede interpretar de la siguiente manera, en un principio el injerto se limita a los dominios de la parte amorfa de la matriz del polímero y crea zonas con injerto polar en la matriz no polar PE, recordemos que el injerto se inicia en la superficie de la película. Estas zonas se hinchan en el medio acuoso y esto genera tensiones en el sistema las cuales pueden ser

suficientemente fuertes para separar las cadenas poliméricas permitiendo el alcance de radicales en la masa del material. (López Usma, 2017).

La reducción en el grado de cristalinidad puede ser atribuida a la dilución de la estructura cristalina de la matriz de PE puro con la fase amorfa del poli(DMAAm) en el copolímero de injerto, esto debido al cambio en la estructura del copolímero como resultado de la copolimerización de injerto. Los resultados de los espectros de difracción de rayos-X, figura 4.5.3.1, indican que el injerto del poli(DMAAm) es significativamente mayor en el área amorfa que en la porción cristalina del PE.

4.4.4 Análisis de ángulo de contacto de los diferentes sistemas

El ángulo de contacto es un concepto que se ha venido utilizando para medir la hidrofobicidad de la superficie de los polímeros. Para llevar a cabo la medida del ángulo de contacto se utilizó agua como medida del grado de hidrofiliicidad en las películas. A continuación, se presentan los resultados que se obtienen de hidrofobicidad en las películas de polímero PE, el copolímero de injerto PE-g-DMAAm (30.36%), el hidrogel entrecruzado PE-g-(*net*-PDMAAm) (30.63%), y el sistema tipo peine PE-g-(*net*-PDMAAm)]-*comb*-AAc(29.82%) se muestra en la tabla 4.4.4.1.

Tabla. 4.4.4-1. Comportamiento de los ángulos de contacto de cada sistema.

PE	PE-g-DMAAm	PE-g-(<i>net</i> -DMAAm)	PE-g-(<i>net</i> -DMAAm)]- <i>comb</i> -AAc
			
92.16±0.57	75.67±0.66	63.17±1.65	50.05±0.49

La tabla 4.4.4.1 presenta la forma de la gota de agua sobre la película de polietileno sin tratamiento con un ángulo de contacto promedio de (92.10°) la gota es semiesférica sin expandirse sobre la superficie lo que indica que se trata de una película hidrofóbica.

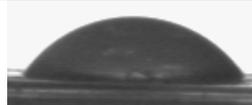
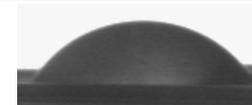
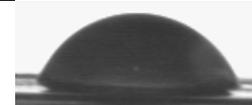
Por otro lado, los materiales modificados, es decir el copolímero de injerto de DMAAm en la película de PE muestra un ángulo menor, lo que significa la presencia de un material que tiene cualidades de ser hidrofílico, es decir la forma de la gota de agua pierde su forma semiesférica y comienza a expandirse sobre la superficie alcanzando un ángulo promedio de (75.67°).

La película reticulada de PE-g-(*net*-DMAAm) muestra la forma de la gota es menos esférica comparada con los dos anteriores. Esto puede deberse a que la DMAAm entrecruzada presenta poros en los que difunde el agua rápidamente y se tiene un ángulo de contacto menor con un comportamiento más hidrofílico.

El sistema tipo peine PE-g-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc muestra un ángulo mucho menor comparada con el ángulo del PE sin modificar, por lo que podemos interpretar que la presencia del monómero de AAc se encuentra en la superficie del sistema reticulado, además de ser un monómero afín al agua. Por lo que se hicieron pruebas de evolución con respecto al tiempo, para diferentes porcentajes de injerto de AAc. En la tabla 4.4.4.2 podemos observar este comportamiento y su evolución con respecto al tiempo. Obviamente el ángulo de contacto del sistema con mayor porcentaje de injerto de AAc

disminuye drásticamente ya que es más hidrofílico y se encuentra injertado en la red de la DMAA en la que se difunde cada vez más con el tiempo de contacto, lo que se corrobora en discutido en la parte de hinchamiento máximo.

Tabla. 4.4.4-2. Comportamientos de los ángulos en diferentes porcentos de injerto de AAc.

Sistemas	Tiempo [0] _s	Tiempo [30] _s	Tiempo [60] _s
PE-g-(net-DMAAm (26.10%)]-comb-AAc (26.79%)			
	64.91±0.55	63.61±0.82	60.19 ±1.14
PE-g-(net-DMAAm (26.68%)]-comb-AAc (36.34%)			
	82.97 ±3.83	77.13 ± 4.28	76.79 ± 3.84
PE-g-(net-DMAAm 23.47%)]-comb-AAc (68.94%)			
	84.41 ± 0.73	83.81 ± 0.23	49.50 ± 0.23

4.5.5 Determinación de la estabilidad térmica de los diferentes sistemas por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los resultados de las medidas de DSC de las películas: (A) película de PE puro, (B) PE-g-DMAAm(30.36%), irradiado a 10 kGy, el hidrogel entrecruzado de la película de, (C) PE-g-(net-DMAAm)(22.98%) a 5 kGy, y de la película de hidrogel tipo peine, (D) [PE-g-(net-DMAAm)(30.45%)-comb-AAc(28.62%)] injertado a 4 kGy, se muestran en la figura 4.5.5.1.

Las propiedades físicas de los materiales dependen de la temperatura, consecuentemente el comportamiento térmico es fundamental para diferentes materiales (Mano, 2003). El grado de cristalinidad de un polímero es dependiente de la temperatura, y para ser comparables los datos todas las medidas deben llevarse a cabo a la misma temperatura, el grado de cristalinidad medido por rayos-X de la película de PE se realizó a temperatura ambiente mientras que las medidas de grado de cristalinidad obtenidas por DSC se midió cerca del punto de fusión, T_m . Como se describió en los resultados de difracción de rayos-X el polietileno es un sólido parcialmente cristalino cuyas propiedades dependen mucho del contenido relativo de la fase cristalina y la fase amorfa, es decir, la cristalinidad (Reddy & Das, 2006).

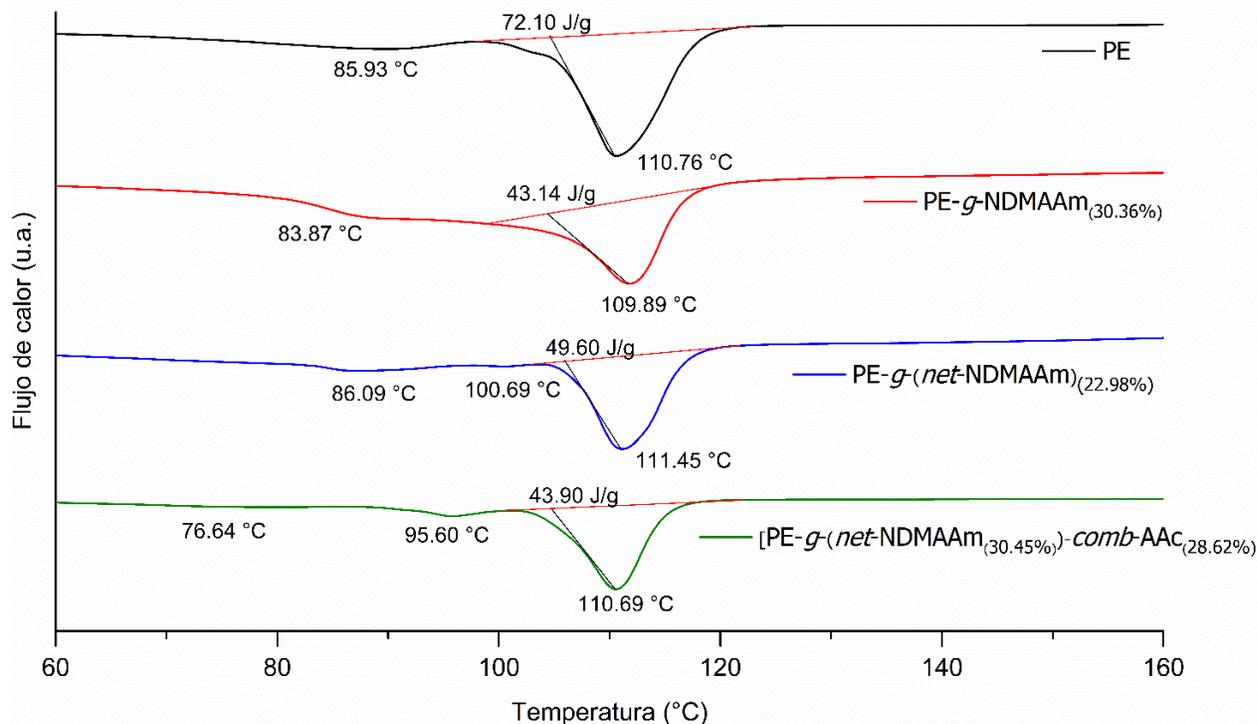


Fig.- 4.5.5.1. PE, PE-g-DMAAm, de PE-g(*net*-PDMAAm) y de [PE-g(*net*-PDMAAm)]-comb-AAC.

La integración de la línea base separando exotermas de cristalización y endotermas de fusión es tomada en forma arbitraria y no refleja los calores específicos del material parcialmente cristalino o de la fase líquida, no se considera el intervalo final de la cristalización y el inicio de la fusión.

En la gráfica (figura 4.5.5.1) observamos a los 110.76 °C un endoterma de fusión típica del PE (T_m), y como hemos visto, cuando un material polimérico funde este debe absorber calor para poder fundir, esta fusión obedece una transición de primer orden, ese calor de fusión requerido se puede conocer midiendo el área de pico, esta es de $\Delta H_m = 72.10$ J/g. A los 109.89 °C encontramos la T_m del copolímero PE-g-DMAAm donde el calor requerido para su descomposición es de $\Delta H_m = 43.14$ J/g. El calor del material injertado es menor de casi $\Delta H_m = 29$ J/g, se puede interpretar que el copolímero de injerto obtenido tiene una menor resistencia debido al injerto de la DMAAm y también al acomodamiento de los átomos en la cadena del polímero, este hace que el calor necesario sea menor, así también presenta una temperatura de transición vítrea de 85.93°C, con respecto a la T_g del PDMAAm que es de 89°C, el hidrogel de PDMAAm injertado en el PE tiene una T_g (100.69°C) observamos que la T_g aumenta cuando esta reticulado el Poli (DMAAm), esto debido a la estructura de la red la cual es más rígida y compacta y por lo tanto fluye hasta que se rompen los puntos de entrecruzamiento, a una temperatura mayor. Por otro lado, el sistema tipo peine presentó dos T_g , (76.64-95.60°C) esta se le puede atribuir a los T_g de la PDMAAm y PAAC, aunque están desplazados podemos interpretar que los dos T_g se acercan de cierta forma por la estructura del sistema.

Otra forma de interpretar estos valores podría ser en función al volumen libre de los sistemas, por ejemplo, en el primer paso del injerto de DMAAm en PE se obtiene una estructura abierta ramificada,

el copolímero consiste en cadenas de PDMAAm enlazadas covalentemente a la cadena principal del PE, estas cadenas tienen alta flexibilidad y movilidad, lo que significa que el sistema presenta un volumen libre grande.

Después de irradiar el copolímero de injerto, en el segundo paso, en el proceso de entrecruzamiento las ramificaciones de PDMAAm e incluso la cadena principal de PE estarán químicamente unidas por enlaces covalentes unas con otras para dar la estructura de hidrogel que como sabemos es una red tridimensional de estructura cerrada y menos flexible que el copolímero de injerto, la Tg en este caso al principio presenta disminuye debido a una disminución de volumen libre en el sistema, sin embargo se incrementa al reticularse, esto lo podemos atribuir a que la movilidad de las moléculas de PDMAAm están más restringidas por lo tanto el comportamiento térmico es diferente (86.09 °C a 100.69°C).

En el tercer paso para obtener el hidrogel tipo peine se injertaron ramificaciones de cadenas cortas de PAAc en el hidrogel de PDMAAm injertado en el PE, para dar la estructura tipo peine aquí se esperaría que la nueva arquitectura fuera nuevamente más flexible que la anterior que el hidrogel con estructura cerrada y menos flexible, lo cual si se observa ya que el cambio en el valor de Tg que presenta son de (76.64°C a 95.60°C) con respecto al del hidrogel injertado en PE ((86.09 °C a 100.69°C). Estos resultados se muestran la tabla 4.5.5.1.

Por otro lado, para conocer el grado de cristalinidad de los sistemas estudiados, el procedimiento usual en la medida del grado de cristalinidad por DSC involucra definir una línea base en forma arbitraria desde el inicio de la fusión hasta la última traza de cristalinidad y se determina la entalpia de fusión del área bajo esta endoterma. El calor de fusión ΔH_{exp} se obtuvo a partir del área bajo la curva obtenida en el termograma de cada muestra y se relacionó con la fracción en peso de la película de PE inicial en las muestras injertadas.

El grado de cristalinidad se define como,

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f(T_m)}{\Delta H_f^0(T_m^0)} \times 100 \quad (4.5.5.1).$$

Donde $X_c(\%)$ es la fracción en peso correspondiente a la fase cristalina, $\Delta H_f(T_m)$ es la entalpia de fusión medida en el punto de fusión T_m , y $\Delta H_f^0(T_m^0)$ es la entalpia de fusión del polímero totalmente cristalino medido en el punto de fusión T_m^0 . La entalpia de fusión del polímero de PE totalmente cristalino es 286-293 J/g. (Ishak et al., 2018).

La fracción cristalina de la película de PE por DSC sin injertar es de 28.70%. En la figura 4.5.5.1 se observa que la entalpia de fusión determinada experimentalmente ΔH_{exp} (J/g) de todas las muestras injertadas disminuye y aumenta según el sistema sintetizado después cada proceso. Para obtener el ($X_c\%$) real de los sistemas se considera la cantidad de PE inicial en la muestra y se corrige la entalpia de fusión ΔH_{exp} de las muestras injertadas. Esta se obtiene a partir del peso inicial de la película de PE

en el copolímero de injerto que pesó 41.5 mg y del peso total de la muestra PE-g-DMAAm de 54.1 mg, el peso inicial de la película de PE corresponde a un 76.70 % en peso total de la muestra.

De tal forma que el ΔH_{exp} será igual a

$$\Delta H_{PE} = \frac{\Delta H_{exp}}{1 \text{ mg de PE en un gramo de muestra}}$$

w_i = fracción en peso de PE

$$\Delta H_{PE}^* = \frac{\Delta H_{exp}}{w_i} = \frac{43.14 \text{ J/g}}{0.767g} = 56.24 \text{ J/g}$$

$$X_c = \frac{\Delta H_{PE}^*}{\Delta H_{PE}^o} \times 100 = \frac{56.24 \text{ J/g}}{286 \text{ J/g}} \times 100 = 19.66\%$$

De forma similar se obtienen los valores ΔH_{corr}^* y se calcula el porcentaje de cristalinidad de las muestras PE-g-(*net*-PDMAAm) (22.98%) a 5 kGy, y [PE-g-(*net*- PDMAAm) (30.45%)-*comb*-AAc (28.62%)]. Los datos se reportan en la tabla 4.5.5.1.

Tabla. 4.5.5-1. . Resultados del análisis térmico por DSC. Tg, Tm, ΔH_{exp} y, Xc (%).

Sistemas	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_{exp} (J/g)	ΔH_{corr}^* (J/g)	Xc (%)
PE	85.9	110.8	72.1		28.7
PE-g-DMAAm (30.4%)	83.9	109.9	43.1	56.2	19.7
PE-g-(<i>net</i> -DMAAm) (23%)	100.7	111.5	49.6	50.5	17.6
[PE-g-(<i>net</i> -DMAAm) (30.5%)- <i>comb</i> -AAc (28.6%)]	95.6	110.7	43.9	56.5	19.7

En conclusión, la reducción en el grado de cristalinidad obtenido en los sistemas PE-g-DMAAm, PE-g-(*net*-DMAAm) y [PE-g-(*net*-DMAAm)]-*comb*-AAc se debe principalmente a la dilución de la porción de estructura cristalina de la matriz de PE con la parte amorfa del polímero de injerto y posiblemente a la degradación de los dominios de cristalinidad de la matriz de PE al ser irradiada.

4.5.6 Determinación de la estabilidad térmica de los diferentes sistemas por análisis termogravimétrico, TGA

Las curvas de descomposición de los sistemas: (A) película de PE puro, (B) PE-g-DMAAm(30.36%), irradiado a 10 kGy, el hidrogel entrecruzado de la película de, (C) PE-g-(*net*-PDMAAm)(22.98%) a 5 kGy, y de la película de hidrogel tipo peine, (D) [PE-g-(*net*- PDMAAm)(30.45%)-*comb*-AAc(28.62%)] injertado a 4 kGy, en función de la temperatura se muestran en la figura 4.5.6.1. Los sistemas estudiados en general mostraron buena estabilidad térmica, sin embargo, la estabilidad térmica del injerto con DMAAm disminuye debido a que la res que los grupos funcionales del monómero injertado (C=O), (-NH) pueden sufrir ruptura más fácilmente que los enlaces C-C, o C-H del PE. Cuando se reticulan los grupos DMAAm en el sistema PP-g-DMAAM, se incrementa nuevamente la resistencia en la segunda fase de la descomposición debido a estas cadenas entrecruzadas. Todos estos resultados demuestran que la incorporación del DMAAm y AAc dentro

de la matriz polimérica presentan una respuesta a la temperatura menor, manteniendo una buena estabilidad térmica.

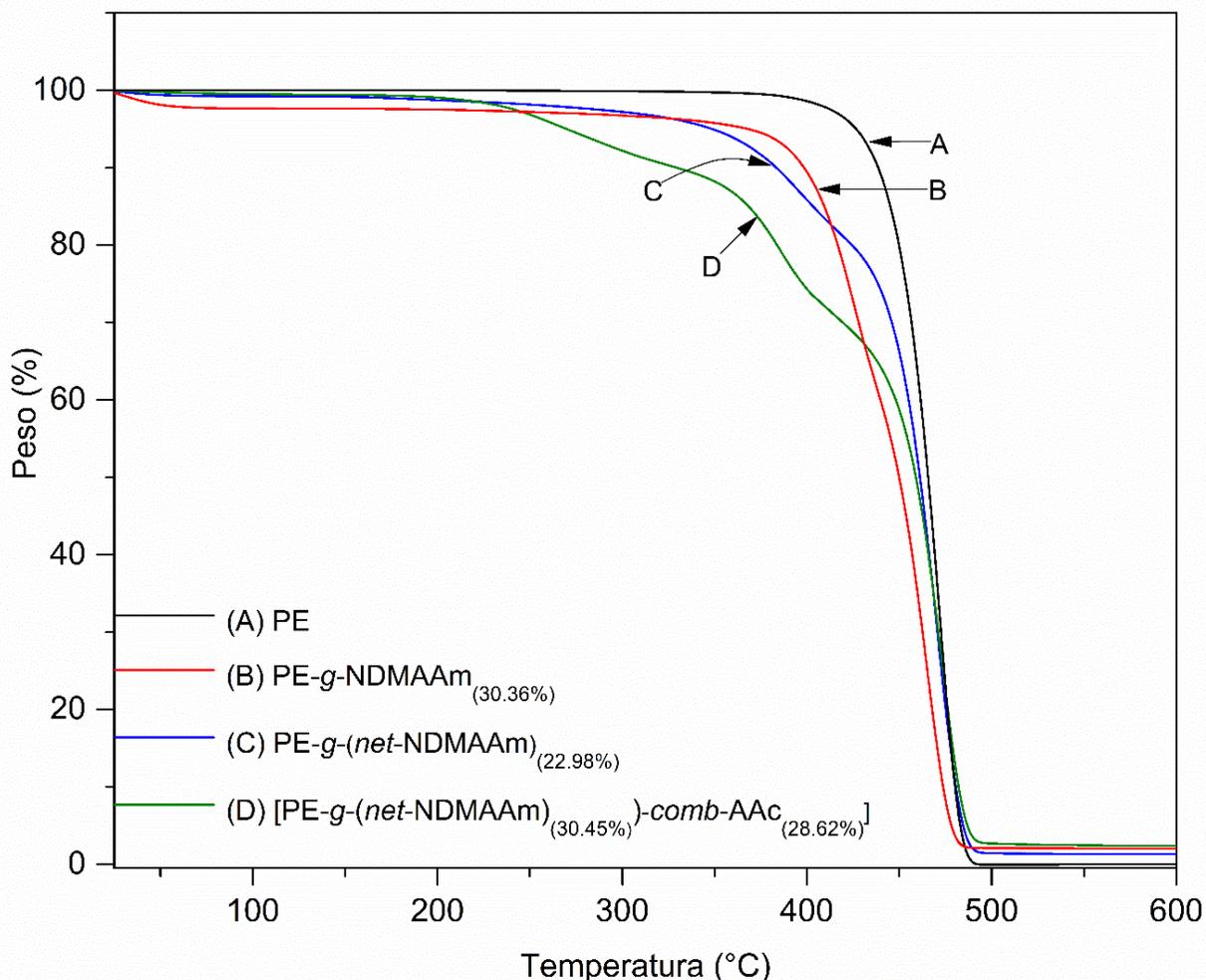


Fig.- 4.5.6.1. Termograma del PE, PE-g-DMAAm, PE-g-(net-DMAAm) y de [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc.

En la tabla 4.5.6.1 se observa las descomposiciones de los sistemas.

Tabla. 4.5.6-1. Datos de los polímeros que forman el hidrogel tipo peine, [PE-g-(net-PDMAAm)]-comb-AAc.

Sistema	Tg (°C)	Td1 (°C)	Td2 (°C)	Td3 (°C)	Tm (°C)	Td (°C)	T _{10%} pérdida (°C)
(A) PE	-130 a 100	471.6			100 a 120	490 a 500	438.49
(B) PE-g-DMAAm (30.4%)		423.9	464.8				398.5
(C) PE-g-(net-PDMAAm) (23%)		392.1	470.2				383.5
(D) [PE-g-(net-DMAAm) (30.5%)-comb-AAc (29%)]		260.8	384.9	473.4			328.6

En la figura 4.5.6.1 se muestra el comportamiento de la pérdida de masa en función de la temperatura para los diferentes sistemas estudiados. En la tabla 4.5.6.1 se puede observar los datos en pérdida de masa del 10%, en peso para todas las curvas. El PE presenta una temperatura de descomposición a los 471.6°C, mientras que el copolímero de injerto del monómero DMAAm presenta dos temperaturas de

descomposición a 423.8 °C y 464.8 °C, lo mismo presentó el sistema entrecruzado, sin embargo, este presentó un incremento en su estabilidad térmica en la segunda descomposición de 470.2°C, debido al entrecruzamiento de las cadenas de DMAAm, es bien sabido que la reticulación incrementa la resistencia térmica de los sistemas poliméricos. El sistema tipo peine presenta tres descomposiciones (260.8°C, 384.9°C y 473.4°C), que era de esperarse debido a que se encuentra presente las descomposiciones del PE, PDMAAm y el PAAc; como vemos en la tercera descomposición hay un incremento en la estabilidad térmica con respecto a la descomposición del PE. La cantidad de residuo de los sistemas fue 0.11%, 1.86%, 1.29%, y 2.39% a 700°C para el PE, PE-*g*-DMAAm, de PE-*g*-(*net*-PDMAAm) y de [PE-*g*-(*net*-PDMAAm)]-*comb*-AAc respectivamente.

Capítulo V CONCLUSIONES

Se logró sintetizar un nuevo material polimérico injertado en una matriz polimérica hidrofóbica usando una fuente de radiación gamma.

- En la síntesis del sistema tipo peine [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc se realizó en tres pasos consecutivos utilizando radiación gamma de ^{60}Co , donde se encontraron las siguientes condiciones:

Paso 1	Paso 2	Paso 3
Injerto de DMAAm en PE para obtener PE-g-DMAAm. Injerto de DMAAm (20.0-28.5)% peso	Entrecruzamiento de PNDMAAm en PE-g-DMAAm para obtener PE-g-(net-DMAAm) Injerto de PNDMAAm (20.0-28.5)% peso	Injerto de AAc en PE-g-(net-DMAAm) para obtener [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc Injerto de PDMAAm (20.0-28.5)% peso Injerto de PAAc (20-25)% en peso
Método: preirradiación	Método: directo	Método: preirradiación
I= 7.69 kGy/h	I= 7.69 kGy/h	I= 10.25 kGy/h
D = 10 kGy	D = 5 kGy	D = 4 kGy
T= 60 °C	T. A	T= 60 °C
Mezcla 10:90 % [DMAAm/H ₂ O]	Agua	Mezcla: 10:90 % [AAc/A ₂ O]
t = 12 h baño de calentamiento	t=36.5 min radiación	t = 30 min baño de calentamiento

- La estrategia de síntesis planteada permitió el injerto consecutivo del DMAAm y AAc en la matriz del PE. El sistema tipo peine [PE-g-(net-DMAAm)]-comb-AAc obtenido en este trabajo presentó las siguientes propiedades:

Propiedades Físicoquímicas y características físicas de los sistema obtenidos.

Propiedad	PE-g-DMAAm	PE-g-(net-DMAAm)	PE-g-(net-DMAAm) -comb-AAc
Proporción de monómero comonómero	20-28.5 % peso PNDMAAm	20-28.5% peso PNDMAAm	20-25/20-28.5 % peso PAAc/PNDMAAm
Estabilidad térmica	T _g =83.9 °C T _m =109.9 °C T _{10% Perdida} =398.5 °C X _c =19.7	T _g =100.7 °C T _m =111.5 °C T _{10% Perdida} =383.5 °C X _c =17.6	T _g =95.6 °C T _m =110.7 °C T _{10% Perdida} =328.6 °C X _c =19.7
Hinchamiento máximo en agua	30 min 100%	40 min 100%	120 min 100%
pH crítico			6.2

- Al comparar las propiedades de los sistemas obtenidos en la tabla de arriba se pudo observar, el cambio en cada material obtenido, vemos así el cambio PE-g-DMAAm con la del PE-g-(net-DMAAm) muestra una mayor estabilidad térmica, pero al estar entrecruzado muestra una menor cristalinidad, cuando el sistema es tipo peine la estabilidad térmica disminuye un poco. Estas propiedades la podemos comparar con las del PE sin modificar

(anexo B), por lo que podemos interpretar que la reducción en el grado de cristalinidad obtenido en los sistemas se debe principalmente a la dilución de la porción de estructura cristalina de la matriz de PE con la parte amorfa del polímero de injerto y posiblemente a la degradación de los dominios de cristalinidad de la matriz de PE al ser irradiada.

- ♣ Se pudo observar el comportamiento del hinchamiento, con respecto del tiempo, vemos que para el sistema injertado alcanza un tiempo de hinchamiento máximo de 30min y para el sistema entrecruzado se alcanza en 40 min, y para el sistema tipo peine se logra en 2h, esto se debe principalmente a la presencia de sitios activos iónicos presente en el AAc.
- ♣ Por FTIR-ATR se pudo comprobar la presencia de los grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados, así también en la tabla de arriba, en el DSC se obtuvieron las Tg y Tm presentes, comprobando la existencia del PNDMAAm y PAAc en la modificación de la matriz polimérica del PE, el TGA ayudó a demostrar la resistencia térmica del material, comprobando que para fines prácticos no se llega a la temperatura de descomposición.
- ♣ La reticulación de la DMAAm no puede ser determinada directamente, pero si confirmada por el incremento en su Tg y punto de fusión, debido a un material que incrementa su rigidez; por la disminución de la cristalinidad, por incremento en la resistencia térmica y por disminución en el hinchamiento.
- ♣ En la síntesis de los tres pasos de los sistemas obtenidos presentaron absorción de agua debido al carácter hidrofílico del PNDMAAm y PAAc, con lo que presentan un gran potencial en diferentes aplicaciones tales como farmacia, biomateriales, sensores e ingeniería celular, tratamiento de aguas residuales.
- ♣ Los resultados obtenidos de los materiales obtenidos se podrán probar para la retención de iones pesados para el tratamiento del agua y/o como sistemas de administración de fármacos, debido a que tienen características afines como son: hidrofiliidad, tiene una velocidad de respuesta al hinchamiento de 20 min en el injerto y, presentan sensibilidad al pH, entre otros.

Referencia bibliográfica

1. Afroz, S., Afrose, F., Alam, A. K. M. M., Khan, R. A., & Alam, M. A. (2019). Synthesis and characterization of polyethylene oxide (PEO)—N,N-dimethylacrylamide (DMA) hydrogel by gamma radiation. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2(1), 133–141. <https://doi.org/10.1007/s42114-018-0058-x>
2. Albarrán Sánchez, M. G., Mendoza Villavicencio, E., & Cruz Zaragoza, E. (2017). Dosimetría Química de irradiadores gamma de ^{60}Co y ^{137}Cs de uso semi-industrial e investigación. *Nova Scientia*, 9(19), 113. <https://doi.org/10.21640/ns.v9i19.943>
3. Alexander, P., & Charlesby, A. (1937). Effect of X-Rays and γ -Rays on Synthetic Polymers in Aqueous Solution. In *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: Vol. XXIII*.
4. Anis, A., Ansari, S. P., Balavigneswaran, C. K. A. B., Bit, A., Chameettachal, S., Choudhary, B., Das, B., Dathathri, E., Datta, P., Davidovich-Pinhas, M., Deng, W.-P., Dubey, N. K., Garg, S., Gupta, S., Hoogenboom, R., Jerca, F. A., Jerca, V. V., Kumar, A., Kumar, A., ... Zoratto, N. (2018). Polymeric Gels: Characterization, Properties and Biomedical Applications. In *Polymeric Gels: Characterization, Properties and Biomedical Applications*. [//doi.org/10.1016/B978-0-08-102179-8.01002-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102179-8.01002-4).
5. Bernabé, C. (UNAM). (2010). “Injerto de glicidilmetacrilato sobre polietileno y polipropileno mediante radiación gamma e inmovilización de β -ciclodextrina e hidroxipropil- β -ciclodextrina, para la incorporación de diclofenaco y miconazol. UNAM.
6. Carraher, C. E. (2017). Introduction to polymer chemistry fourth edition. In *Introduction to Polymer Chemistry Fourth Edition*. <https://doi.org/10.1201/9781315369488>
7. Chai, Q., Jiao, Y., & Yu, X. (2017). Hydrogels for Biomedical Applications: Their Characteristics and the Mechanisms behind Them. *Gels*, 3(1), 6. <https://doi.org/10.3390/gels3010006>
8. Chapiro, A. (1962). Radiation chemistry of polymeric systems. In *Interscience Publishers* (p. 712).
9. Contreras-García, A., Burillo, G., Aliev, R., & Bucio, E. (2008). Radiation grafting of N,N'-dimethylacrylamide and N-isopropylacrylamide onto polypropylene films by two-step method. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(8), 936–940. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.02.007>
10. De Levie, R. (2003). The Henderson-Hasselbalch equation: Its history and limitations. *Journal of Chemical Education*, 80(2), 146. <https://doi.org/10.1021/ed080p146>
11. Dong, R., Pang, Y., Su, Y., & Zhu, X. (2015). Supramolecular hydrogels: synthesis, properties and their biomedical applications. *Biomaterials Science*, 3(7), 937–954. <https://doi.org/10.1039/c4bm00448e>
12. Flory, P. J. (n.d.). *THE GEORGE FISHER BAKER NON-RESIDENT LECTURESHIP IN CHEMISTRY AT CORNELL UNIVERSITY PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY*.
13. Fried, J. R. (2014). Polymer Science and Technology, Third Edition Prentice Hall. In *Introduction To Polymer Science* (Vol. 40, Issue 6). [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010316\)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010316)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C)
14. Ishak, W. H. W., Ahmad, I., Ramli, S., & Amin, M. C. I. M. (2018). Gamma irradiation-assisted synthesis of cellulose nanocrystal-reinforced gelatin hydrogels. *Nanomaterials*, 8(10).

<https://doi.org/10.3390/nano8100749>

15. Kumar, V., Chaudhary, B., Sharma, V., & Verma, K. (n.d.). *Springer Series on Polymer and Composite Materials Radiation Effects in Polymeric Materials*. <http://www.springer.com/series/13173>
16. Lazo, L. M., & Burillo, G. (2010). Novel comb-type hydrogels of net-[PP-g-AAc]-g-4VP synthesized by gamma radiation, with possible application on Cu²⁺ immobilization. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.08.033>
17. Le Caër, S. (2011). Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation. *Water*, 3(1), 235–253. <https://doi.org/10.3390/w3010235>
18. López Usma, C. A. (2017). *TESIS DOCTORAL Cesar Augusto López Usma*. http://espacio.uned.es/fez/eserv/tesisuned:Ciencias-Calopez/LOPEZ_USMA_CesarAugusto_Tesis.pdf?fbclid=IwAR3QDccyQEhf2pqhpO4WEzw4hy0INXTQF1DjLUibJIaXfEPYHAmiS_TuBbw
19. Makuuchi, K., & Cheng, S. (2011). Radiation Processing of Polymer Materials and its Industrial Applications. In *Radiation Processing of Polymer Materials and its Industrial Applications*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118162798>
20. Mano, J. (2003). Propiedades Térmicas De Los Polímeros En La Enseñanza De La Ciencia De Materiales E Ingeniería–Estudios Dsc Sobre Poli (Tereftalato De Etileno). *Journal of Materials Education*, 25(4–6), 155–170.
21. Martínez, M. (UNAM). (1990). “Reticulación por irradiación de un compuesto a base de polietileno de baja densidad” (p. 140).
22. Martínez, M. E., Benavides, R., & Carrasco, H. (2010). Capítulo 27. Efecto de la radiación ionizante en polímeros. *Contribuciones Del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares Al Avance de La Ciencia y La Tecnología En México*, 448–463. <https://doi.org/http://www.inin.gob.mx/plantillas/librosinin.cfm>
23. McCrum, N. G., Buckley, C. P., & Bucknall, C. B. (1997). *Principles of polymer engineering*. Oxford University Press.
24. Muñoz-Muñoz, F., Ruiz, J. C., Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., & Bucio, E. (2009). Novel interpenetrating smart polymer networks grafted onto polypropylene by gamma radiation for loading and delivery of vancomycin. *European Polymer Journal*, 45(7), 1859–1867. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.04.023>
25. Neri, R., Burillo, G., & Castillo-Rojas, S. (2011). Gamma radiation synthesis of comb-type graft hydrogels based on poly(acrylic acid) and 4-vinylpyridine. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287(3), 787–793. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0829-5>
26. Odian. (2004). Principles of Polymerization: Introduction. *New York*.
27. Parodi, F., & Russo, S. (1989). Polycondensation and Related Reactions. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-096701-1.00142-7>
28. Pérez-Calixto, M. P., Ortega, A., Garcia-Uriostegui, L., & Burillo, G. (2016). Synthesis and characterization of N-vinylcaprolactam/N,N-dimethylacrylamide grafted onto chitosan networks by gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 119, 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.10.030>

29. Plate, N. A., & Shibayev, V. P. (1971). Structure and physical properties of “comb-like” polymers. *Polymer Science U.S.S.R.*, 13(2), 466–483. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(71\)90015-3](https://doi.org/10.1016/0032-3950(71)90015-3)
30. Pooley, S. A., Rivas, B. L., Lillo, F. E., & Del C. Pizarro, G. (2010). Hydrogels from acrylic acid with N,N-dimethylacrylamide: Synthesis, characterization, and water absorption properties. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 55(1), 19–24. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072010000100006>
31. Quero, E., Puig, C. C., Albano, C., & Karam, A. (2007). γ -radiation (0-150 kGy) effects on slow and fast cooled HDPE/LDPE blends. *Polymer Bulletin*, 59(4), 517–526. <https://doi.org/10.1007/s00289-007-0793-6>
32. Reddy, C. S., & Das, C. K. (2006). Thermal and dynamic mechanical properties of low density polyethylene-silica nanocomposites: Effect of zinc-ion coating on Nanosilica. *Polymers and Polymer Composites*, 14(3), 281–290. <https://doi.org/10.1177/096739110601400307>
33. Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C. K., & Archer, L. A. (n.d.). *Principles of polymer systems*.
34. Saldívar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima, E. (n.d.). *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*.
35. Schmacke, S. (2010). *Investigations of Polyethylene Materials by Means of X-ray Diffraction Artificial Ageing of Polyethylene Gas Pipes Dissertation. November*.
36. Sperling, L. H. (Leslie H. (2006). *Introduction to physical polymer science*. Wiley.
37. Sperling, L. H. (Leslie H., Gandhi, A., Verma, S., Imam, S. S., Vyas, M., Martínez, M. E., Benavides, R., Carrasco, H., Chemistry, A., Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C. K., Archer, L. A., Saldívar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Plate, N. A., Shibayev, V. P., Wu, L., Quero, E., ... Cheng, S. (2010). Capítulo 27. Efecto de la radiación ionizante en polímeros. *Radiation Physics and Chemistry*, 3(1), 1–8. <https://doi.org/10.1080/09553007614551181>
38. Theo Hahn. (316 C.E.). *International Tables for Crystallography Volumen A*. <https://it.iucr.org/>
39. Tinoco, D., Ortega, A., Burillo, G., Islas, L., & García-Uriostegui, L. (2018). Different hydrogel architectures synthesized by gamma radiation based on chitosan and N,N-dimethylacrylamide. *MRS Communications*, 8(2), 617–623. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.78>
40. Wang, Y. L., Wang, M. Z., Wu, Q. C., Zhou, X., & Ge, X. W. (2015). Antimicrobial expanded polytetrafluoroethylene film prepared by γ -ray radiation induced grafting of poly(acrylic acid). *Chinese Journal of Chemical Physics*, 28(1), 107–112. <https://doi.org/10.1063/1674-0068/28/cjcp1410180>
41. Wu, L., & Baghdachi, J. (2015). Functional polymer coatings: Principles, methods, and applications. In *Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications*. <https://doi.org/10.1002/9781118883051>
42. Yuan, Y., & Lee, T. R. (2013). Contact angle and wetting properties. *Springer Series in Surface Sciences*, 51(1), 3–34. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1

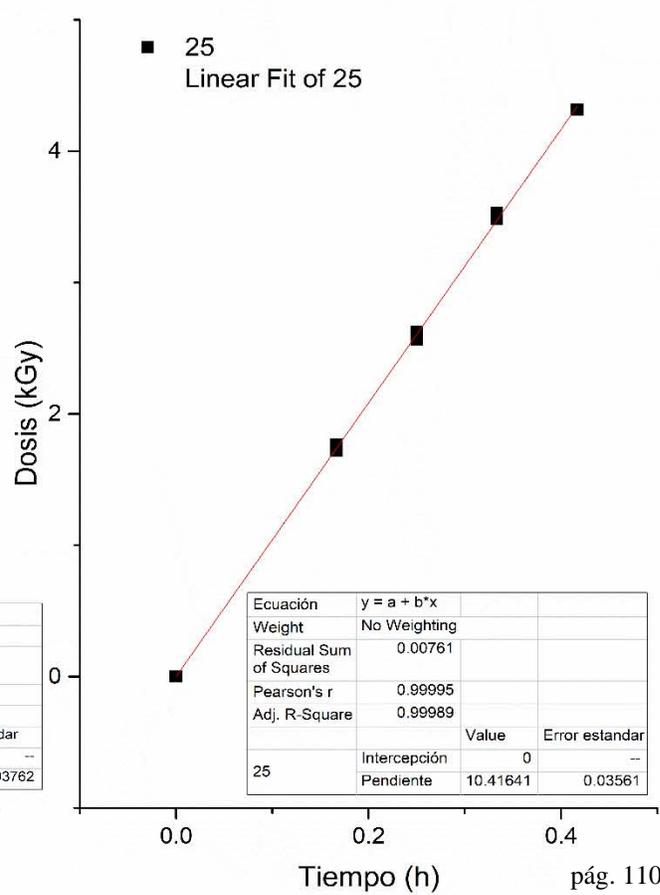
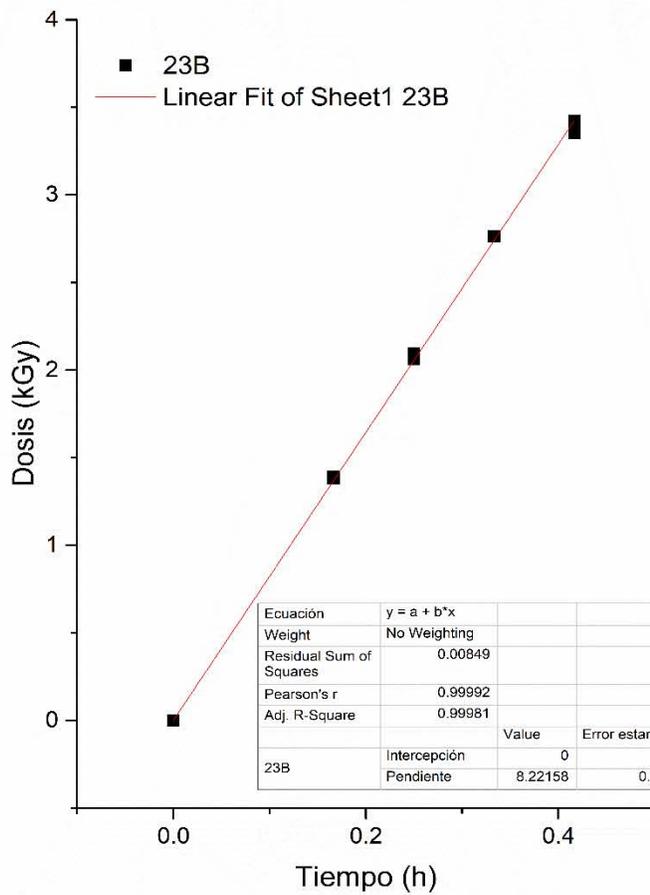
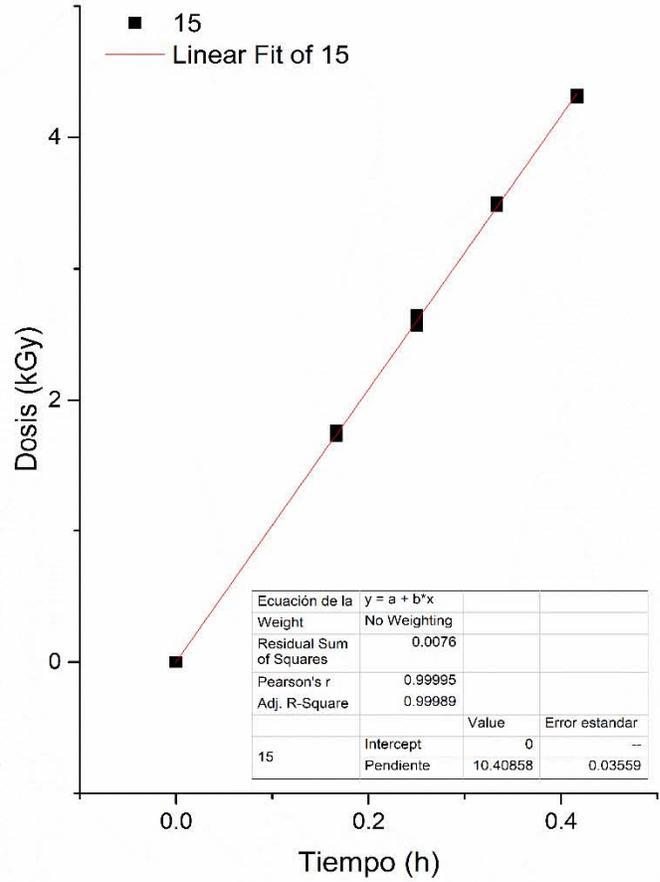
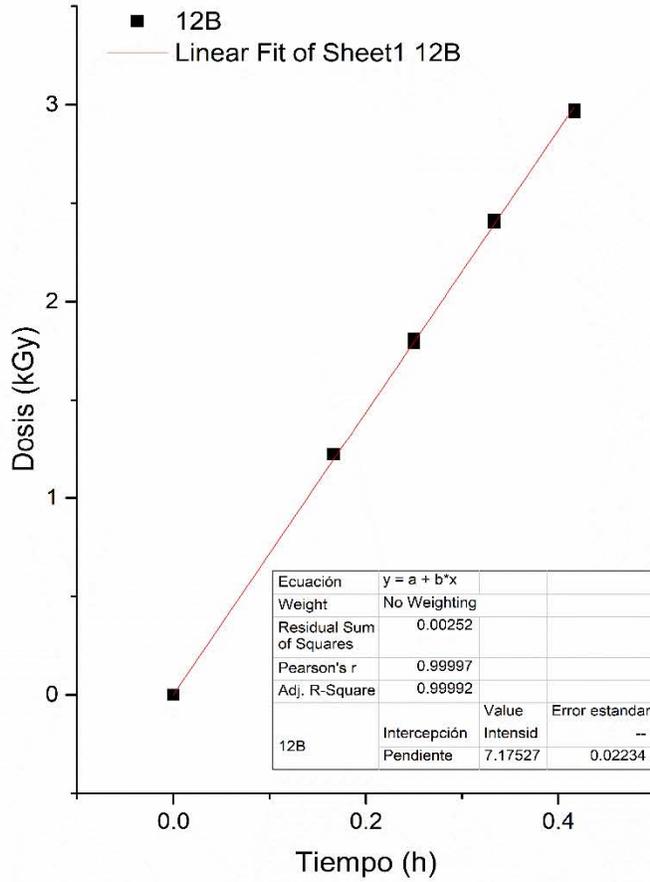
ANEXO A

A1. Dosimetría Fricke

El cambio de absorbancia del dosímetro (ΔOD) junto con el valor de ϵ (absortividad molar), que se determinó anteriormente, se sustituyen en la ecuación descrita en la parte experimental, para obtener la dosis para cada posición de irradiación realizada. El promedio de los datos obtenidos de la razón de dosis, su incertidumbre típica de la media experimental y el porcentaje de error, se presentan en la Tabla I, los valores obtenidos se graficaron para observar a incertidumbre de error.

Tabla I. Valores obtenidos en la dosimetría Fricke.

Posiciones	Tiempo (min)	Densidad óptica (ΔOD)	Dosis kGy	Intensidad I kGy/h	Desviación Estándar I kGy/h	Promedio I kGy/h
12B	10	0.215	1.420	8.524	7.2027	1.02
	10	0.1846	1.22	7.321		
	15	0.274	1.81	7.242		
	15	0.271	1.79	7.163		
	20	0.3633	2.40	7.202		
	20	0.3653	2.41	7.242		
	25	0.4503	2.97	7.141		
	25	0.448	2.96	7.104		
15	10	0.2603	1.720	10.3216	10.4297	1.30
	10	0.2676	1.768	10.6124		
	15	0.388	2.563	10.2556		
	15	0.401	2.649	10.5992		
	20	0.5266	3.480	10.4406		
	20	0.53	3.502	10.5067		
	25	0.654	4.321	10.3719		
	25	0.6513	4.304	10.3296		
25	10	0.2596	1.715	10.2952	10.4241	1.19
	10	0.267	1.7643	10.5860		
	15	0.397	2.6233	10.4935		
	15	0.388	2.5639	10.2556		
	20	0.5273	3.4846	10.4538		
	20	0.534	3.5286	10.5860		
	25	0.6536	4.3194	10.3666		
	25	0.653	4.3150	10.3560		
23B	10	0.209	1.3810	8.28643	8.2614	1.31
	10	0.210	1.389	8.33929		
	15	0.312	2.0616	8.24678		
	15	0.317	2.0947	8.37894		
	20	0.418	2.7621	8.28643		
	20	0.4183	2.7643	8.29304		
	25	0.518	3.4229	8.21506		
	25	0.5073	3.3524	8.04590		

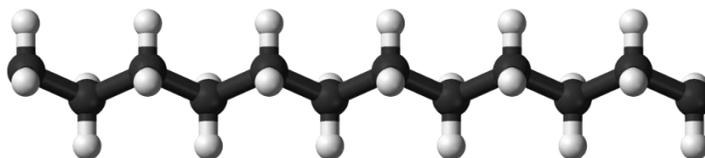


Anexo B

Propiedades Físicas y Químicas de los Reactivos y Solventes

B1. Polietileno de baja densidad

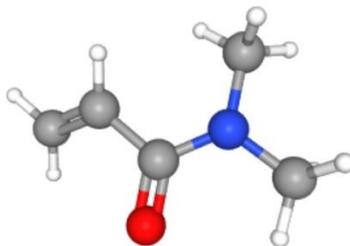
El polietileno de baja densidad LDPE es uno de los polímeros más empleado, su uso se incrementa permanentemente debido a la diversidad de aplicaciones con que cuenta en el mundo moderno como juguetes, bolsas plásticas, películas aislantes, utensilios desechables, botellas retornables, entre otros. Este material presenta una prolongada persistencia, lo que trae como resultado su acumulación en múltiples ecosistemas, generando problemas estéticos, biológicos y ambientales. En la tabla 1 se describe una de sus principales propiedades y características del LDPE [7].



Propiedades/Características del	LDPE
Fórmula molecular	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$
Densidad [g / cm ³]	0.915 – 0.935
Grado de cristalinidad [%]	40 – 50
Módulo de Young (23 ° C) [N / mm ²]	200
Resistencia a la tracción [MPa]	8 – 15
Elongación máxima [%]	600
Módulo de corte [GPa]	0.1 – 0.2
Resistencia a la flexión [MPa]	10
Coefficiente de expansión térmica [1 / K]	$1.7 \cdot 10^{-4}$
Temperatura de transición vítrea [°C]	-25-120
Temperatura de fusión [°C]	105 – 110

B2. N, N-Dimetilacrilamida

N, N-dimetilacrilamida 99%, contiene 500 ppm de hidroquinona de monometil éter como inhibidor. La N, N-dimetilacrilamida (NDMAAm) es un monómero acrílico no iónico que puede producir partículas poliméricas hinchables. DMAAm se utiliza en la síntesis de polímeros fotorresistentes. Se utiliza en la síntesis de copolímeros injertando polisiloxano en la cadena lateral de DMA por homopolimerización o injertando celulosa para formar polímeros de celulosa y copolimerización de metacrilato de metilo con DMA o copolimerización de DMA con estireno y butadieno.



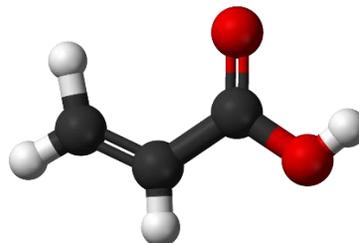
Propiedades/Características del	NDMAAm
Fórmula molecular	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$
Categorías relacionadas	Acrilamida y metacrilamida, monómeros acrílicos
Punto de ebullición	80-81 °C/20 mmHg(lit.)

Densidad [g / mL] a 25°C	0.962
Peso molecular	99.13 g/mol
Apariencia (color)	Incoloro
Apariencia (Forma)	Líquido
Pureza (GC)	> _ 98.5%
Estabilizador	MeHQ, aproximadamente 500 ppm
Numero CAS Aldrich	2680-03-7

- GC: cromatografía de gases, 500 ppm de monometil éter hidroquinona como inhibidor

B3. Ácido acrílico

El ácido acrílico (AAc) es un ácido carboxílico insaturado e incoloro. Es miscible en agua y alcohol. A menudo encuentra aplicación como un químico intermedio. AAc se utiliza en la preparación de microgeles de poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAM)/AAc monodispersados. AAc se ha depositado en plasma en superficies para aplicaciones de cultivo celular. Se informó la modificación de la superficie de las películas de poli (tereftalato de etileno) (PET) mediante copolimerización de injerto inducida por UV con AAc. AAc se usa principalmente como un intermediario en la producción de acrilatos. Tiene solubilidad con disolventes polares, es decir: agua, alcohol, y éter.



Propiedades/Características del	AAc
Fórmula molecular	C ₃ H ₄ O ₂
Presión de vapor	4 mmHg (20°C)
Densidad [g / mL] a 25°C	1.051
Peso molecular	72.06g/mol
Apariencia (color)	Incoloro
Apariencia (Forma)	Líquido
Pureza (GC)	> _ 98.5%
Estabilizador	MEHQ como inhibidor 180 - 220 ppm
Agua (por Karl Fischer)	< 0.1 %
Número CAS Aldrich	79-10-7

B4. Poliácido acrílico

El poli (ácido acrílico) (PAA) es de naturaleza higroscópica, quebradiza e incolora con T_g a casi 106 °C. A temperaturas superiores a 200 a 250 °C, pierde agua y se convierte en un anhídrido polimérico reticulado insoluble. La solubilidad del PAA seco en agua aumenta con el aumento de la temperatura. Las soluciones concentradas de PAAc en agua son de naturaleza tixotrópica. Los copolímeros de poli (ácido acrílico) (PAA)/poli metil metacrilato se utilizan para la administración de fármacos en forma controlada. Otras aplicaciones pueden incluir:

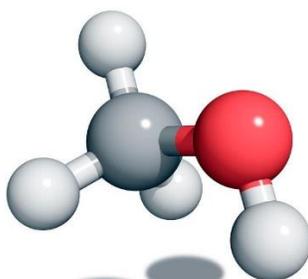
- estudiar la difusión de solutos en hidrogel de copolímero de alcohol polivinílico /PAA

- sintetizar copolímero de poli (N-isopropilacrilamida)-bloque-PAA que responde a estímulos de temperatura y pH
- en la preparación de copolímero de bloque de oligo (metacrilato de metilo) /PAA para la administración micelar de fármacos hidrófobos.
- como agente espesante para adhesivos

Propiedades/Características del	PAA
Fórmula molecular	$-\text{[C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{]}_n-$
Reticulación	~ 0.1%
Viscosidad	350 - 2500 cps
Peso molecular	102.13 g/mol
Peso molecular promedio	$M_v \sim 450,000$
Apariencia (color)	Blanco
Apariencia (Forma)	Polvo
Agua	4%
Temperatura de transición (Tg)	106°C
Número CAS Aldrich	9003-01-4

B5. Metanol

El metanol es un disolvente orgánico que puede sintetizarse a partir de gas de síntesis en presencia de catalizadores de CuO/ZnO/Al₂O₃. Es un candidato ideal como fuente de hidrógeno en la tecnología de celdas de combustible debido a su alta relación H/C, baja propensión a la generación de hollín, temperatura de reformado relativamente baja y como existe en estado líquido a temperatura ambiente. En una celda de combustible de metanol directo (DMFC), el metanol sufre oxidación con el aire para generar electricidad. Las olefinas (etileno o propileno) formadas a partir de metanol a través del proceso MTO (metanol a olefinas), pueden ser una alternativa al petróleo y al gas para producir combustibles de hidrocarburos.

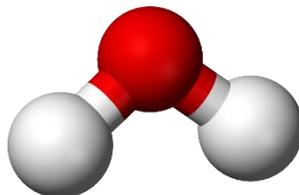


Propiedades/Características del	MeOH
Fórmula molecular	CH ₃ OH
Peso molecular	32.04 g/mol
Densidad [g / mL] a 25°C	0.791
Temperatura de ebullición	64.7 °C
Apariencia (color)	Incoloro
Número CAS	67-56-1

B6. Agua bidestilada

El agua destilada es aquella sustancia cuya composición se basa en la unidad de moléculas de H₂O y ha sido purificada o limpiada mediante destilación. El agua bidestilada como su nombre lo indica ha sido sometida a un doble proceso de destilación, se han eliminado iones (cloruros, magnesio, calcio y

fluoruros), además de eliminar también metales, amonio, sales de amonio, materia oxidable y ácido carbónico.



Propiedades/Características del	Agua
Fórmula molecular	H ₂ O
Peso molecular	18.02 g/mol
Densidad [g / mL] a 25°C	0.998
Punto de ebullición	100°C
Número CAS	7732-18-5