



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**INJERTO DE METACRILATO DE GLICIDILO (GMA) SOBRE
LÁMINAS DE POLI(TETRAFLUOROETILENO)(PTFE),
EMPLEANDO RADIACIÓN IONIZANTE**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

P R E S E N T A

TAMARA BEATRIZ SOFÍA IBARRA CERVANTES



Ciudad Universitaria, CDMX

2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DRA. BURILLO AMEZCUA SOFIA GUILLERMINA

VOCAL: DR. BUCIO CARRILLO EMILIO

SECRETARIO: DRA. GUTIERREZ FLORES SELENA

1er. SUPLENTE: DR. RUIZ RUIZ VICTOR FABIAN

2° SUPLENTE: DR. LEYVA GOMEZ GERARDO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

SUSTENTANTE:

TAMARA BEATRIZ SOFIA IBARRA CERVANTES

AGRADECIMIENTOS

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM) por el financiamiento otorgado al proyecto IN204223

DEDICATORIA

A mi mamá, Sofía Cervantes, por siempre estar a mi lado brindando su amor, su ayuda y su tiempo incondicionales durante toda mi vida, para hacer de mí una persona de bien que se esfuerza por alcanzar sus metas, levantándose cada vez que caiga.

A mi padre, Luis Ibarra, por su cariño, su apoyo y su comprensión, quien me hizo entender el valor de las cosas, para luchar por aquello que vale la pena tener en nuestras vidas.

A mi primo, Guillermo Pavía†, por ser mi hermano, darme todo su cariño y siempre haber estado para mí. Te agradezco tanto, siempre te querré.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE GRÁFICAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS	IX
ABREVIATURAS	X
INTRODUCCIÓN.....	1
1 ANTECEDENTES.....	3
1.1 Polímeros.....	3
1.2 Clasificación de los polímeros.....	4
1.2.1 Por su origen	4
1.2.1.1 Naturales	4
1.2.1.2 Semisintéticos	4
1.2.1.3 Sintéticos.....	4
1.2.2 Por su estructura molecular	5
1.2.2.1 Lineal.....	5
1.2.2.2 Ramificada	5
1.2.2.3 Entrecruzada	5
1.2.3 Por su composición	6
1.2.3.1 Homopolímeros	6
1.2.3.2 Copolímeros	6
1.2.4 Por su morfología	7
1.2.4.1 Cristalinos.....	7
1.2.4.2 Amorfos	7
1.2.4.3 Semicristalinos	8
1.2.5 Por su comportamiento en el procesamiento térmico	8
1.2.5.1 Termoplásticos	9
1.2.5.2 Termofijos.....	9
1.3 Mecanismos de polimerización	10
1.3.1 Polimerización por pasos.....	10
1.3.2 Polimerización en cadena.....	11

1.3.2.1	Polimerización por radicales libres.....	13
1.4	Polímeros sensibles a estímulos.....	15
1.5	Modificación de superficies poliméricas	16
1.5.1	<i>Grafting from</i>	16
1.5.2	<i>Grafting to</i>	17
1.5.3	Afinidad y biocompatibilidad.....	17
1.6	Radiación.....	18
1.6.1	Radiación ionizante	19
1.6.1.1	Alfa (α)	20
1.6.1.2	Beta (β)	21
1.6.1.3	Gama (γ)	22
1.6.1.4	Interacción de los rayos gamma con la materia.....	24
1.7	Copolimerización de injerto inducida por radiación ionizante	25
1.7.1	Métodos de injerto	26
1.7.1.1	Directo o simultáneo	27
1.7.1.2	Preirradiación	27
1.7.1.3	Preirradiación oxidativa	28
1.8	Variables que influyen en la síntesis de copolímeros	28
1.8.1	Monómero	29
1.8.2	Disolvente.....	29
1.8.3	Tiempo de reacción	29
1.8.4	Dosis	29
1.8.5	Temperatura	30
1.9	Teoría de solubilidad de Hansen.....	30
1.10	Poli(tetrafluoroetileno) (PTFE).....	31
1.10.1	Proceso de manufactura	31
1.10.1.1	Suspensión.....	31
1.10.1.2	Dispersión	32
1.10.2	Estructura	32
1.10.3	Propiedades	33
1.10.4	Adherencia:	34
1.10.5	Interacción con sustancias químicas:.....	34

1.11	Metacrilato de glicidilo (GMA)	35
1.11.1	Proceso de manufactura.....	35
1.11.2	Usos	35
1.11.3	Propiedades	36
1.11.4	Interacción con sustancias químicas.....	36
1.12	Técnicas de caracterización.....	37
1.12.1	Espectroscopía Infrarroja.....	37
1.12.1.1	Vibraciones moleculares.....	37
1.12.1.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	38
1.12.2	Métodos de análisis térmico.....	39
1.12.2.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	39
1.12.2.2	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	40
1.12.3	Ángulo de contacto	41
1.12.4	Hinchamiento límite	42
2	OBJETIVOS	43
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
3.1	Materiales y equipo:.....	44
3.2	Síntesis de PTFE- <i>g</i> -GMA por el método de preirradiación oxidativa.....	44
3.2.1	Matriz polimérica, PTFE.....	44
3.2.2	Purificación del monómero, GMA	45
3.2.3	Síntesis de PTFE- <i>g</i> -GMA por el método de pre-irradiación oxidativa..	46
3.2.4	Caracterización.....	47
3.2.4.1	Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR).....	47
3.2.4.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	47
3.2.4.3	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	47
3.2.4.4	Hinchamiento límite	48
3.2.4.5	Ángulo de contacto	48
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1	Efecto de las variables en la síntesis de copolímeros de injerto.....	49
4.1.1	Efecto del disolvente.....	49
4.1.2	Efecto del tiempo de reacción.....	51
4.1.3	Efecto de la concentración.....	52

4.1.4	Efecto de la dosis	54
4.1.5	Efecto de la temperatura.....	55
4.2	Mecanismo de reacción	57
4.2.1	Mecanismo con iniciación por ruptura del enlace C-C	57
4.2.1	Mecanismo con iniciación por ruptura del enlace C-F	59
4.3	Caracterización	60
4.3.1	Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR).....	60
4.3.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	61
4.3.3	Análisis Termogravimétrico (TGA)	62
4.3.4	Hinchamiento límite	64
4.3.5	Ángulo de contacto	65
5	CONCLUSIONES	67
6	REFERENCIAS	68
	ANEXO A	i

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema de la estructura de un polímero.	3
Figura 2.	Esquema de estructuras moleculares poliméricas (a) lineal, (b) ramificada y (c) entrecruzada.....	6
Figura 3.	Esquema de los tipos de copolímeros: (a) al azar, (b) alternados, (c) en bloque y (d) de injerto.	7
Figura 4.	Esquema de polímero semicristalino.	8
Figura 5.	Comportamiento de polímeros en función de temperatura	9
Figura 6.	a) Representación, con dos monómeros, del crecimiento gradual de la cadena conforme avanza la polimerización (del extremo izquierdo al derecho) y b) Grado de polimerización (DP) para cinética por pasos en función del tiempo y la temperatura de reacción ($T_3 > T_2 > T_1$) (Adaptado de [8]).	10

Figura 7. a) Representación, con un solo monómero, del crecimiento de la cadena conforme avanza la polimerización (del extremo izquierdo al derecho). b) Grado de polimerización (DP) medio idealizado para polimerización en cadena, en función del tiempo y la temperatura de reacción ($T_3 > T_2 > T_1$) (Adaptado de [8]).	12
Figura 8. Comportamiento del peso molecular promedio conforme avanza la reacción en una polimerización por adición de cadena y por pasos.	13
Figura 9. Modificación de superficies poliméricas por: a) “grafting from” y b) “grafting to”. (Adaptado de [22]).	17
Figura 10. Radiaciones electromagnéticas.	19
Figura 11. Esquema de la emisión alfa.	21
Figura 12. Esquema de la emisión beta. (a) Emisión de $\beta -$ y (b) Emisión de $\beta +$.	22
Figura 13. Esquema de la emisión gamma.	23
Figura 14. Decaimiento radiactivo del ^{60}Co .	24
Figura 15. Polimerización de TFE.	31
Figura 16. Esquema de la estructura del PTFE en a) sistema triclínico (zig-zag) y b) conformación hexagonal 15/7.	33
Figura 17. Estructura del GMA	35
Figura 18. Esquema de modelos vibracionales a) tensión simétrico, b) tensión asimétrico, c) tijera, d) oscilación, e) abanico y f) torción.	37
Figura 19. Esquema del interferómetro de Michelson (Adaptado de [61])	38
Figura 20. Esquema comparativo sobre variedad de comportamientos térmicos al graficar flujo de calor contra temperatura.	40
Figura 21. Partes de un equipo usado para realizar análisis termogravimétrico.	41
Figura 22. Ángulos de contacto para un material a) hidrofóbico y b) hidrofílico.	42
Figura 23. Sistema de destilación a presión reducida montado en el laboratorio.	45
Figura 24. Deformación en matriz modificada con C_{GMA} 40% v/v.	53
Figura 25. Degradación de láminas de PTFE	55
Figura 26. Formación de homopolímero PGMA con baño de temperatura	56
Figura 27. Mecanismo de reacción, por ruptura de C-C, para la formación del copolímero PTFE-g-GMA.	58
Figura 28. Mecanismo de reacción, por ruptura de C-F, para la formación del copolímero PTFE-g-GMA.	59

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Porcentaje de injerto de GMA en PTFE en función del tipo de disolvente. $C_{GMA/disolvente} = 20\%$ v/v, $D = 30$ kGy, $T = 60$ °C y $t = 16$ h.	50
Gráfica 2. Porcentaje de injerto de GMA en PTFE en función del tiempo de reacción. $C_{GMA/tolueno} = 50\%$ v/v, $D = 15$ kGy y $T = 60$ °C	52
Gráfica 3. Porcentaje de injerto de GMA en PTFE en función de la concentración de GMA. $D = 30$ kGy, $T = 60$ °C y $t = 16$ h.	53
Gráfica 4. Porcentaje de injerto de GMA en PTFE en función de la dosis de irradiación. $C_{GMA/tolueno} = 30\%$ v/v, $T = 60$ °C y $t = 16$ h.	54
Gráfica 5. Porcentaje de injerto de GMA en PTFE en función de la temperatura. $C_{GMA/tolueno} = 30\%$ v/v, $D = 25$ kGy, y $t = 16$ h.	56
Gráfica 6. Espectros FTIR-ATR. (a) PTFE, (b) PTFE-g-GMA _{11%} , (c) PTFE-g-GMA _{26%} , (d) PTFE-g-GMA _{71%} y (e) PGMA.	61
Gráfica 7. Termogramas de DSC. Flujo de calor en función de la temperatura. (a) PTFE, (b) PTFE-g-GMA _{11%} , (c) PTFE-g-GMA _{26%} , (d) PTFE-g-GMA _{71%} y (e) PGMA.	62
Gráfica 8. Termograma de TGA. Porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura. (a) PTFE, (b) PTFE-g-GMA _{11%} , (c) PTFE-g-GMA _{26%} , (d) PTFE-g-GMA _{71%} y (e) PGMA.	63
Gráfica 9. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de inmersión en agua destilada. (a) PTFE-g-GMA _{11%} , (b) PTFE-g-GMA _{26%} , (c) PTFE-g-GMA _{71%} y (d) PGMA.	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de los radioisótopos ^{60}Co y ^{137}Cs	23
Tabla 2. Propiedades del PTFE.	34
Tabla 3. Propiedades del GMA.	36
Tabla 4. Resultados de temperatura para pérdida del 10% de masa. *	64
Tabla 5. Resultados de ángulo de contacto para láminas funcionalizadas PTFE-g-GMA al 26% y 71%, y PTFE testigo, al utilizar un analizador de forma de gota. ...	66
Tabla 6. Diferencia entre los parámetros de solubilidad (δ) y distancia de separación entre las moléculas (R_a) para los pares PTFE-disolvente y GMA-disolvente. Ordenados en función de la diferencia de parámetros $\delta_{PTFE}-\delta_{GMA}$	i

ABREVIATURAS

D	Dosis de irradiación
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DP	Grado de polimerización
DSA	Analizador de forma de gota
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FTIR-ATR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada
<i>g</i>	<i>Graft</i> (injerto)
GMA	Metacrilato de glicidilo / Glicidil metacrilato
Gy	Gray (unidad para dosis de radiación absorbida)
HSP	Parámetro de solubilidad de Hansen
IR	Espectro infrarrojo
MAF	Fracción amorfa móvil
MEHQ	Hidroquinona monometil éter
PGMA	Poli(metacrilato de glicidilo) / Poli(glicidil metacrilato)
PTFE	Poli(tetrafluoroetileno)
PTFE-g-GMA	Poli(tetrafluoroetileno) <i>grafted</i> metacrilato de glicidilo
RED	Diferencia de energía relativa
RIG	Injerto inducido por radiación
Td	Temperatura de descomposición
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
Tm	Temperatura de fusión

INTRODUCCIÓN

Los dispositivos médicos son susceptibles de ser atacados por bacterias y hongos que se adhieren a la superficie de los materiales, generando una capa que se conoce como *biofilm* o biopelícula, lo cual es uno de los principales problemas en el uso de materiales para el área de la salud, debido al riesgo que implica esta contaminación en el bienestar de las personas.

A causa de lo anterior, actualmente se realizan investigaciones en el desarrollo de biomateriales en forma de polímeros compatibles con el cuerpo humano, que eviten la adhesión de microorganismos sobre la superficie de los dispositivos médicos.

A lo largo de los años se han realizado estudios para el diseño de sistemas de liberación de fármacos y su producción de manera rentable, de modo que se perfeccione la eficacia en los tratamientos, buscando niveles óptimos de los medicamentos en el organismo del ser humano.

Al diseñar un material portador de fármacos, el mecanismo de liberación debe realizarse de acuerdo con la cantidad de la sustancia que se necesita durante un período de tiempo. Por ello, se debe considerar el entorno en el que se llevará a cabo la liberación, para determinados valores de temperatura, pH, concentración, entre otros parámetros.

Dentro de los sistemas de liberación de fármacos orales, se encuentran los monolíticos o matriciales, donde el fármaco se encuentra disperso en una matriz polimérica. En ellos, el principio activo se libera por difusión.

El material portador en el que se incorpora el fármaco, puede formar una barrera contra la liberación inmediata. Las tabletas, gránulos, perlas o sistemas de matriz monolítica similares, son las formas de dosificación más populares debido a su bajo costo y facilidad de fabricación y manipulación. Los estudios en la industria se han encaminado a utilizar materiales poliméricos biocompatibles, cuyo costo de fabricación sea bajo y que presenten una liberación controlada del medicamento.

La copolimerización de injerto es una técnica aplicable en la modificación de propiedades físicas y químicas de superficies poliméricas, permitiendo proporcionar hidrofiliidad a polímeros hidrofóbicos.

Las modificaciones en las matrices poliméricas se pueden obtener por medio de diversos métodos, dentro de los cuales destaca la radiación ionizante, la cual presenta una ventaja respecto a otros métodos al permitir controlar el porcentaje de monómero injertado.

Existen dos tipos principales de materiales biocompatibles: inorgánicos (metales, cerámicos y vidrios) y poliméricos (sintéticos y naturales). Las aplicaciones de estos polímeros incluyen sistemas de liberación o dosificación controlada de fármacos, donde generalmente se utilizan o como parte de la matriz monolítica, o para formar un recubrimiento de la misma. En el estudio realizado, se propone la aplicación del polímero bajo la primera forma.

El poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) es un homopolímero vinílico, cristalino, con alta estabilidad térmica. A temperatura ambiente, el PTFE no presenta interacción específica con disolventes; solo cerca de su punto de ebullición, a 327 °C, el PTFE se disuelve en ciertos líquidos fluorinados como el queroseno perfluorado.

Debido a la superficie hidrofóbica del PTFE y a que es químicamente inerte, es necesario llevar a cabo una funcionalización de su superficie para que ésta pueda presentar hidrofiliidad. La funcionalización se realiza por medio de radiación ionizante (gamma), que rompe los enlaces en la superficie, formando radicales libres para poder sintetizar un injerto de otra sustancia, como el metacrilato de glicidilo (GMA), utilizado en el presente estudio.

Con lo anterior, se pretende generar polímeros sensibles a estímulos, los cuales presentan una respuesta a un factor externo como la temperatura y el pH, gracias a la presencia de grupos funcionales capaces de establecer enlaces de hidrógeno en medios acuosos, permitiendo así utilizarlos en aplicaciones biomédicas.

1 ANTECEDENTES

1.1 Polímeros

La palabra polímero procede del griego *πολυ* - (poli-) “mucho” y *μέρος* (meros) “parte”, que se traduce como “compuesto o constituido por muchas partes”. Las partes que constituyen al polímero son unidades estructurales repetitivas derivadas de monómeros (*μονο* - [mono-, “uno”], “una parte”) [1].

Como se presenta en la Figura 1, un monómero es una molécula, mientras que un polímero es una macromolécula (“molécula grande”). El polímero se produce al llevar a cabo una reacción entre monómeros de la misma especie o de diferentes especies; los cuales se unen entre sí mediante enlaces de tipo covalente, dando lugar a cadenas largas de unidades monoméricas, que forman macromoléculas; a dicha reacción se le denomina polimerización.

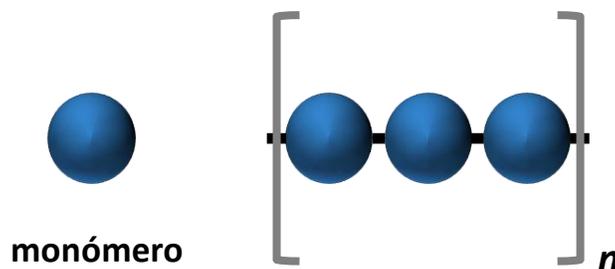


Figura 1. Esquema de la estructura de un polímero.

La longitud de las cadenas poliméricas depende de la cantidad de unidades repetitivas que contenga, es decir, del grado de polimerización (DP, por sus siglas en inglés) [2]. Generalmente, a medida que aumenta el tiempo durante el cual se efectúa la reacción de polimerización, o a medida que incrementa la cantidad de monómero usado, la longitud de las cadenas es mayor.

El tipo de monómero, la longitud de la cadena, el tipo de enlaces entre las moléculas del polímero, así como las condiciones bajo las cuales se realiza la polimerización, son factores que determinan las propiedades que tendrá un polímero.

1.2 Clasificación de los polímeros

Para identificar las propiedades de los polímeros, éstos se clasifican con respecto a su origen, estructura molecular, composición, morfología y procesamiento térmico.

1.2.1 Por su origen

En esta categoría se tienen tres tipos de polímeros: naturales, semisintéticos y sintéticos.

1.2.1.1 Naturales

Son polímeros que se encuentran en la naturaleza: plantas y animales, y son producidos por microorganismos vivientes mediante procesos biológicos. Dentro de este tipo de macromoléculas se encuentran tres grupos principales: polisacáridos, poliamidas y polinucleótidos [3].

- **Polisacáridos:** Se componen de unidades de monosacáridos, cuya fórmula empírica es $(\text{CH}_2\text{O})_n$ donde $n \geq 3$. Algunos ejemplos son la celulosa, el almidón, el glucógeno, la quitina y las pectinas.
- **Poliamidas:** Sus monómeros contienen grupos funcionales amida, siendo estos de fórmula general $\text{RCONR}'\text{R}''$ donde R, R' y R'' representan radicales o átomos de hidrógeno. Dentro de estas macromoléculas se encuentran las proteínas, la lana y la seda.
- **Polinucleótidos:** Se forman a partir de nucleótidos, los cuales se componen de base nitrogenada, pentosa y grupo fosfato. En este grupo se encuentran el ADN y ARN.

1.2.1.2 Semisintéticos

Esta clase se refiere a polímeros naturales que han sido modificados a través de reacciones químicas. Ejemplo de ellos son el caucho vulcanizado, el celuloide (nitrato de celulosa) y el rayón (acetato de celulosa).

1.2.1.3 Sintéticos

Son compuestos creados de manera artificial por el ser humano. Los primeros polímeros buscaban imitar las propiedades de las macromoléculas naturales, con la

finalidad de obtener materiales que satisficieran las necesidades de la población, a medida que ésta se acrecentaba. A partir de lo anterior, se han diseñado polímeros sintéticos controlando las reacciones de polimerización, lo que ha reemplazado las áreas dominadas por el metal, la madera y el vidrio [4]. Actualmente, la importancia de dichos compuestos radica, no solo en la versatilidad de los productos desarrollados, sino también en la rapidez y rentabilidad de su producción a gran escala.

1.2.2 Por su estructura molecular

1.2.2.1 Lineal

Es la estructura más simple, los monómeros enlazados forman líneas de gran longitud que se cruzan sin unirse entre sí, tales líneas no son rectas, sino que presentan quiebres a lo largo de la cadena a causa de la repulsión electrónica; igualmente, las cadenas se superponen y devanan en lugar de permanecer extendidas [5]. Esto último genera que los polímeros tengan densidad y punto de fusión altos. El ejemplo más común de estas estructuras es el poli(cloruro de vinilo) (PVC).

1.2.2.2 Ramificada

La configuración de esta estructura cuenta con una cadena principal a la que se unen cadenas más cortas, estas últimas reciben el nombre de ramificaciones, las cuales impiden el acercamiento de las macromoléculas, por lo que originan polímeros poco empaquetados, con densidad y punto de fusión bajos. Dentro de estas estructuras se encuentra el polietileno de baja densidad (LDPE).

1.2.2.3 Entrecruzada

En esta estructura, las macromoléculas se cruzan y unen formando redes tridimensionales, lo que produce materiales estables y rígidos. Sus monómeros contienen dos o tres grupos funcionales (son bifuncionales o trifuncionales) y la unión de las cadenas puede ser mediante enlaces de tipo covalente o iónico [6]. Estos polímeros son usados en pinturas, recubrimientos y adhesivos.

En la Figura 2 se muestran los tres tipos de estructuras moleculares, donde los monómeros unidos a otras cadenas se señalan con un contorno en color rojo.

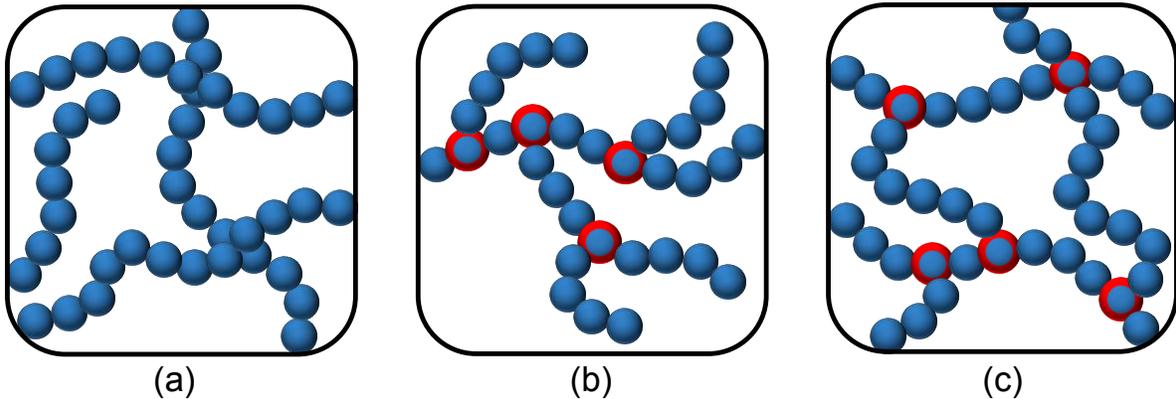


Figura 2. Esquema de estructuras moleculares poliméricas (a) lineal, (b) ramificada y (c) entrecruzada.

1.2.3 Por su composición

1.2.3.1 Homopolímeros

Del griego $\delta\mu\acute{o}\varsigma$ - (homos-) “igual o semejante”. Son polímeros formados con una sola unidad repetitiva.

1.2.3.2 Copolímeros

Del prefijo latino *co-*, “unión”. Macromoléculas constituidas por dos o más monómeros. La secuencia de las unidades en la cadena puede variar dependiendo de la reactividad de cada monómero en la polimerización [1]. Por consiguiente, se pueden tener copolímeros de cuatro clases: al azar, alternados, en bloque y de injerto (Figura 3).

- **Al azar:** Las unidades monoméricas se encuentran unidas aleatoriamente, sin un orden determinado.
- **Alternados:** Los monómeros están dispuestos de manera sucesiva, uno tras otro, de modo que nunca se unen dos o más monómeros de la misma especie.

- **En bloque:** La cadena se constituye por uno o más segmentos de cada monómero que se alternan.
- **De injerto (*graft*):** Cuenta con una cadena principal compuesta por una sola unidad monomérica; sobre ella se injertan cadenas más cortas de otro monómero solo.

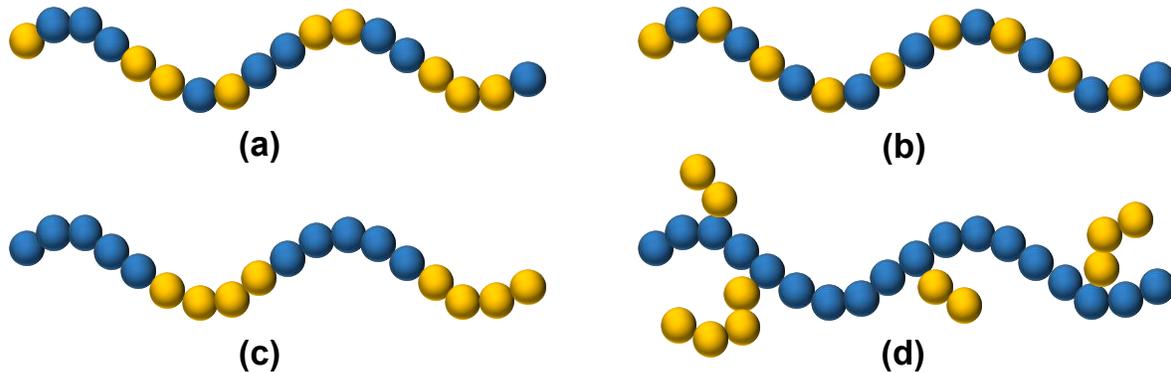


Figura 3. Esquema de los tipos de copolímeros: (a) al azar, (b) alternados, (c) en bloque y (d) de injerto.

1.2.4 Por su morfología

La morfología se refiere al arreglo u organización de las macromoléculas, de ese modo se clasifica a los polímeros como cristalinos, amorfos o semicristalinos [7].

1.2.4.1 Cristalinos

Poseen una estructura con cadenas ordenadas que permiten su empaquetamiento, gracias a la configuración regular de las macromoléculas, donde los grupos funcionales tienden a encontrarse de un solo lado de la cadena (arreglo isotáctico) o de manera alternada de ambos lados de la cadena (sindiotáctico) [8].

1.2.4.2 Amorfos

Presentan macromoléculas de formas irregulares, las cuales no pueden empacarse de manera ordenada debido al impedimento estérico durante la polimerización, a la presencia de entrecruzamientos o al enredo de las cadenas [7]. Las macromoléculas con grupos funcionales dispuestos de manera irregular en lados opuestos de la cadena (ordenamiento atáctico) forman estructuras amorfas.

1.2.4.3 Semicristalinos

Se componen de regiones con estructuras cristalinas y amorfas (Figura 4), por lo que presentan características de ambas. La mayoría de los polímeros pertenecen a esta categoría.

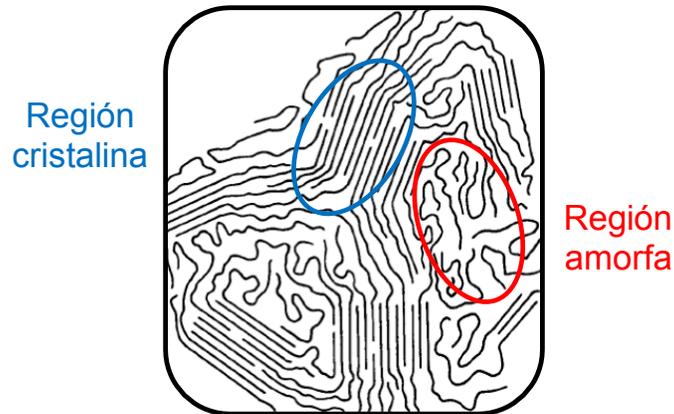


Figura 4. Esquema de polímero semicristalino.

1.2.5 Por su comportamiento en el procesamiento térmico

El procesamiento térmico distingue dos tipos de temperaturas a las cuales el polímero puede sufrir un cambio (Figura 5).

- **Temperatura de transición vítrea (T_g)**

T_g , por sus siglas en inglés (*glass transition temperature*), es la temperatura a la cual las regiones amorfas de un polímero transitan de un estado rígido (estado vítreo, *glassy state*) a uno flexible (gomoso, *rubbery*) [9]. A temperaturas bajas, los polímeros se encuentran en un estado sólido y presentan características semejantes a las de un vidrio: fragilidad, dureza y rigidez, dado que no tienen energía suficiente que promueva el movimiento local de las cadenas; tras un incremento en la temperatura, próximo a la T_g , el polímero se reblandece; este nuevo estado se debe a un movimiento segmental de las cadenas, mas no a un movimiento total de las mismas.

- **Temperatura de fusión (T_m)**

A esta temperatura el polímero se encuentra en un equilibrio entre las fases sólida y líquida. En este punto comienza un proceso de cristalización donde, de manera ordenada, se suscita un empaquetamiento de las cadenas a partir de su simetría.

La morfología determina si un polímero muestra una o dos transiciones térmicas. Los polímeros amorfos tenderán a exhibir únicamente T_g ; los cristalinos solo T_m ; mientras que los semicristalinos mostraran tanto T_g como T_m [2].

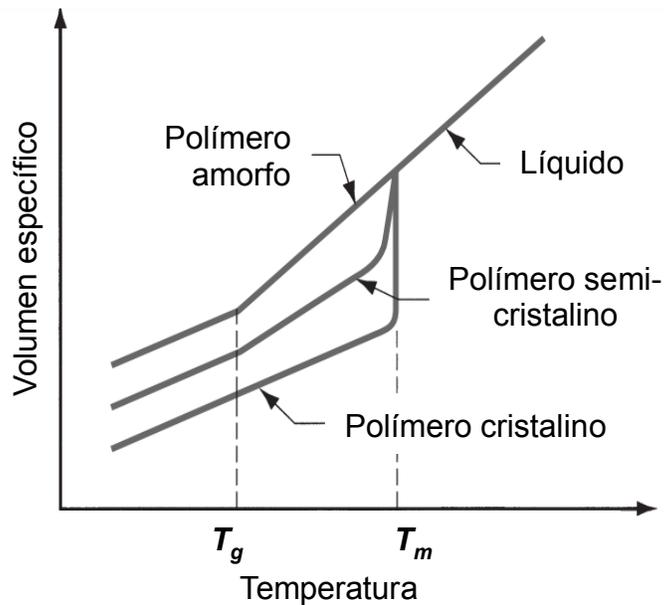


Figura 5. Comportamiento de polímeros en función de temperatura (Adaptado de [7]).

1.2.5.1 Termoplásticos

Son polímeros que se ablandan cuando se someten a un incremento de temperatura y/o de presión, siendo sus cadenas de tipo lineal sin entrecruzamientos [2]. Se procesan a temperaturas superiores a su T_g , donde al encontrarse en un estado “fluido”, se efectúa su moldeo a la forma deseada, seguido de un enfriamiento que solidifica el material [4].

1.2.5.2 Termofijos

Este tipo se presenta como redes tridimensionales entrecruzadas que no pueden ser deformados con el aumento de temperatura; ésta misma propicia la polimerización creando enlaces entre las cadenas, lo que incrementa la rigidez del polímero; en consecuencia, los materiales se descomponen en lugar de fundirse, de modo que no pueden ser reciclados mediante tratamiento térmico, así que en algunos casos se granulan o pulverizan para usarlos como relleno en otros compuestos [1].

1.3 Mecanismos de polimerización

1.3.1 Polimerización por pasos

En este mecanismo los polímeros se producen mediante la combinación de monómeros bifuncionales o polifuncionales, los primeros darán polímeros lineales; en cambio, los segundos originarán polímeros ramificados o entrecruzados [5]. Los enlaces formados entre las distintas unidades repetitivas son de tipo carbono-heteroátomo, tales como C-O o C-N. Para esta polimerización, siendo que cada monómero tiene al menos dos sitios reactivos, cualesquiera dos especies de moléculas pueden reaccionar entre sí: monómeros, dímeros (de dos unidades repetitivas), trímeros u oligómeros (con múltiples unidades repetitivas); debido a esta facilidad de reacción, la cantidad de monómero presente decrece rápidamente y da lugar a cadenas cortas; a medida que el tiempo de reacción avanza, las cadenas comienzan a unirse entre sí y el peso molecular del polímero se acrecienta, sin embargo, este aumento es lento (Figura 6).

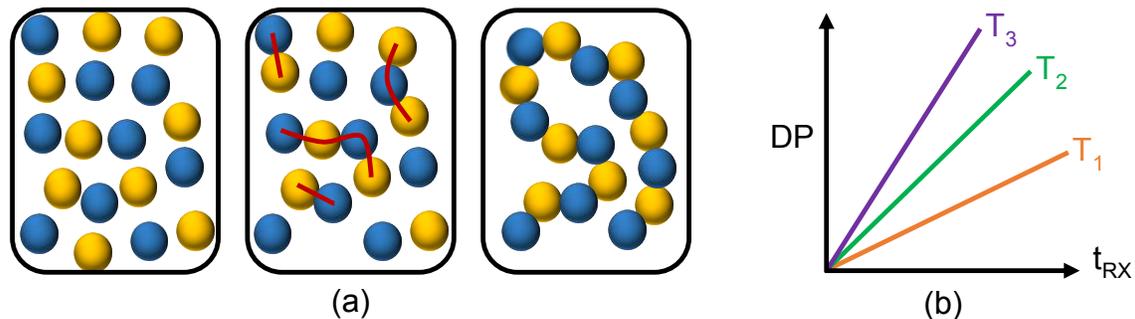
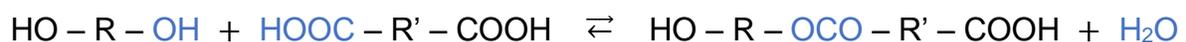


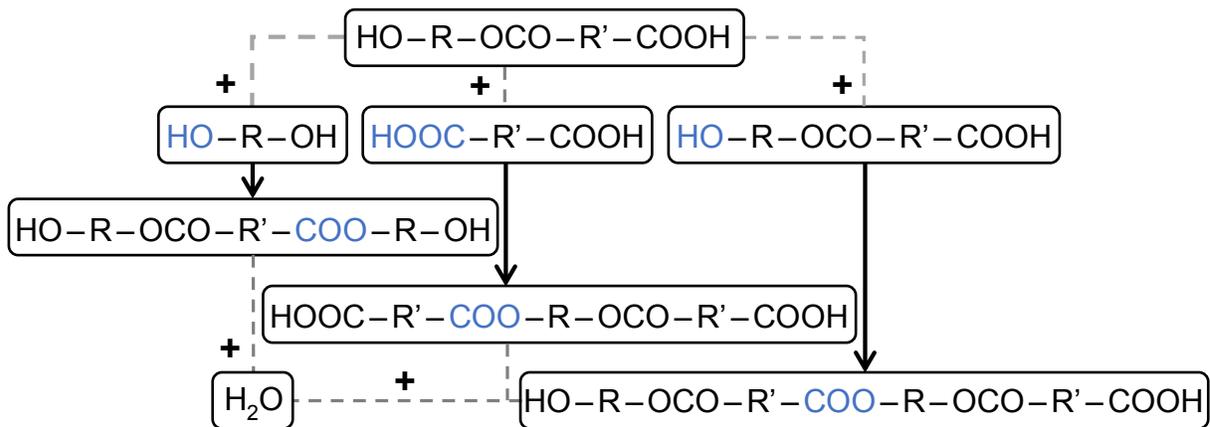
Figura 6. a) Representación, con dos monómeros, del crecimiento gradual de la cadena conforme avanza la polimerización (del extremo izquierdo al derecho) y b) Grado de polimerización (DP) para cinética por pasos en función del tiempo y la temperatura de reacción ($T_3 > T_2 > T_1$) (Adaptado de [8]).

Dentro de esta polimerización se generan moléculas **condensadas** que son subproductos, como pueden ser H_2O , HCl , CO o NH_3 .

Un ejemplo de la polimerización por pasos es la síntesis de un poliéster a partir de un diol y un diácido, donde se obtiene H_2O como subproducto:



Las reacciones subsecuentes a la presentada pueden llevarse a cabo con los monómeros diol o diácido, o bien con la misma molécula que se formó:



1.3.2 Polimerización en cadena

Los polímeros se forman a través de la **adición** sucesiva de monómeros en un extremo de la cadena. La base de la cadena se conforma por átomos de carbono unidos por enlaces covalentes. Los monómeros utilizados cuentan con enlaces dobles o triples (son insaturados), siendo los más comunes los de tipo vinílico: $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es un átomo de hidrógeno u otro grupo funcional. El mecanismo de reacción consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación; para comenzar la polimerización se necesita un iniciador, el cual permitirá el rompimiento de los dobles o triples enlaces de carbono. Siendo que el proceso adiciona las unidades repetitivas una a la vez, el monómero se consume a lo largo del tiempo de reacción, al contrario de la polimerización por pasos, lo cual permite el crecimiento continuo de las cadenas y concede un grado de polimerización (DP) constante en función del tiempo (Figura 7).

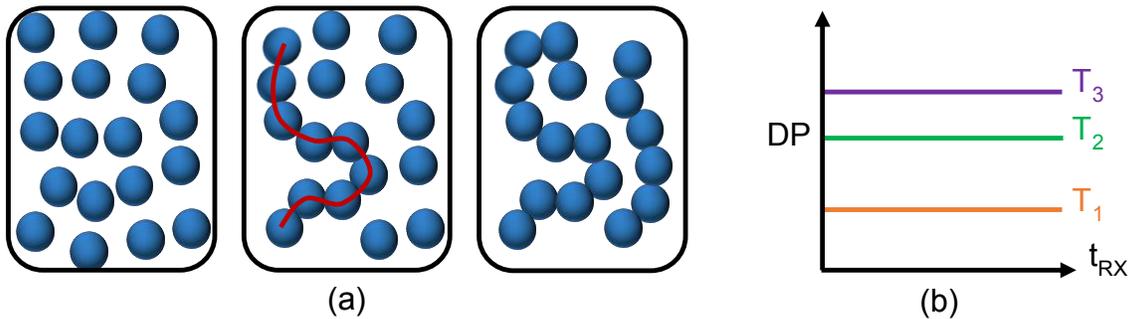


Figura 7. a) Representación, con un solo monómero, del crecimiento de la cadena conforme avanza la polimerización (del extremo izquierdo al derecho). b) Grado de polimerización (DP) medio idealizado para polimerización en cadena, en función del tiempo y la temperatura de reacción ($T_3 > T_2 > T_1$) (Adaptado de [8]).

En cuanto a las tres etapas de la polimerización se tiene lo siguiente [9]:

- **Iniciación:** Se origina un sitio activo dado por un iniciador, que puede ser un radical libre, catión, anión o complejo organometálico. **Radical**, molécula con un electrón desapareado capaz de emparejarse con el electrón de otra molécula. **Catión**, utilizado en monómeros con grupos electro-donadores, donde los iniciadores pueden ser ácidos (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ o HClO₄) o ácidos de Lewis (SnCl₄, AlCl₃ o BF₃). **Anión**, para monómeros con grupos electro atractores, con iniciadores como los nucleófilos hidróxidos, alcóxidos o los cianuros, aunque el más utilizado es el n-butil-litio. **Complejo organometálico**, que usa catalizadores Ziegler-Natta.
- **Propagación:** Con la finalidad de estabilizarse, los centros activos se unen con otros monómeros. En ese proceso se crean nuevos centros, por lo que el proceso es repetitivo, de modo que la longitud de la cadena crece.
- **Terminación:** Se neutralizan los sitios activos concluyendo el crecimiento de las cadenas.

En la Figura 8 se esquematiza una comparación, entre la polimerización en cadena y la polimerización por pasos, para el avance en el peso molecular del polímero respecto al porcentaje de conversión de monómero.

Para la polimerización en cadena, la velocidad de reacción aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo, por ello, desde el inicio se obtiene

un polímero de alto peso molecular; no obstante, el peso se puede controlar, ya sea regulando la cantidad de monómero e iniciador, o controlando las variables de la reacción como la temperatura, o bien adicionando un agente de transferencia de cadena, el cual transfiere el radical libre de la cadena a otra molécula para limitar el crecimiento.

En el caso de la polimerización por pasos, el crecimiento en el peso molecular es exponencial, y solo se alcanzan altos pesos moleculares cuando la cantidad de monómero remanente es menor al 10% de la cantidad inicial. En este tipo de reacción, el peso se puede controlar considerando la estequiometría de los grupos funcionales.

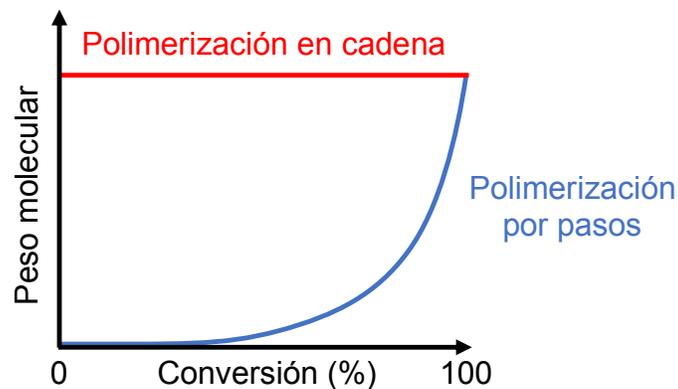


Figura 8. Comportamiento del peso molecular promedio conforme avanza la reacción en una polimerización por adición de cadena y por pasos.

1.3.2.1 Polimerización por radicales libres

El éxito comercial de esta polimerización radica, en cierta medida, tanto por el intervalo asequible de temperaturas para la reacción (de 20 a 100 °C) como por los bajos requerimientos en la purificación del monómero a usar, el cual básicamente debe desoxigenarse.

La activación de los iniciadores depende de su estructura química, por lo cual existen diversos tipos de iniciación [10]:

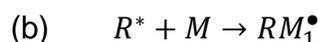
- **Descomposición térmica:** Se aumenta la temperatura del iniciador hasta la escisión de su enlace. Es utilizado en peróxidos.

- **Reacción redox:** Utiliza dos moléculas e involucra la transferencia de un solo electrón, contrario a otras activaciones. Las reducciones se utilizan cuando se requieren iniciaciones a temperatura ambiente o temperaturas menores, más aún, son frecuentes en polimerizaciones en emulsión [11].
- **Persulfatos:** Se usa en polimerización en emulsión donde se disocia un persulfato [12].
- **Sonicación:** Por aplicación de sonido de alta intensidad se llega a temperaturas y presiones locales elevadas, lo que provoca estados electrónicos excitados y lleva al rompimiento de los enlaces.
- **Reacciones electroquímicas:** Se da por electrólisis de una solución con electrolito.
- **Plasma:** Corresponde a moléculas gaseosas ionizadas, producidas por una descarga eléctrica a baja presión dada a un monómero gaseoso.
- **Foto-iniciada inducida por radiación UV:** Se desarrolla por fotólisis del agua generando los radicales H^\bullet y OH^\bullet [13].
- **Haz de electrones (*electron beam*):** Con un haz mayor a 1 MeV se suscita radiólisis del agua y con ello especies reactivas.
- **Radiación ionizante:** [Apartado 1.6 “Radiación”] Clasificada en dos tipos: **Rayos X**, en la que los rayos generan pares iónicos $(H_2O)^+$ por radiólisis del agua, además la cantidad de especies iónicas depende de los fotones energéticos absorbidos; y **radiación gamma**, que se basa en isótopos radioactivos para formar radicales libres.

Las reacciones generales de la polimerización por radicales libres se presentan a continuación.

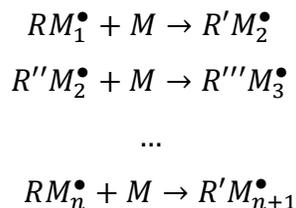
- **Iniciación:**

Transita en dos pasos, en el primero el iniciador se disocia produciendo los radicales libres (a), mientras que en el segundo paso los radicales se transfieren a los monómeros (b).



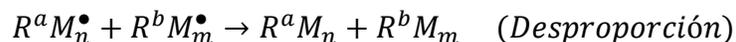
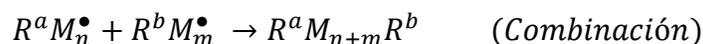
- **Propagación:**

La cadena aumenta “*n*” número de unidades repetitivas manteniendo los electrones desapareados.



- **Terminación:**

La terminación radicalaria puede ocurrir de dos maneras, o por **combinación** de dos electrones libres entre cadenas, o por **desproporción** (también llamada desproporción) cuando una impureza reacciona con los grupos activos [9].



1.4 Polímeros sensibles a estímulos

Los polímeros sensibles a estímulos, también llamados polímeros inteligentes, son diseñados para exhibir una respuesta deseada ante uno o varios estímulos simultáneos. La respuesta consiste en un cambio drástico y reversible en el polímero, el cual puede ser físico y/o químico dependiendo de la estructura del material, por ejemplo: hinchamiento, colapso, solubilidad o transiciones de solución a gel. Los factores que inducen el cambio son variaciones ambientales físicas, químicas o bioquímicas. Físicas tales como temperatura, radiación, luz, campos eléctricos o magnéticos o estrés mecánico. Químicas como cambio de pH, fuerza iónica o agentes químicos. Bioquímicas por enzimas, sustratos o ligantes [14, 15].

Este tipo de materiales son empleados en diversos campos: procesos de separación, catálisis, tratamiento de aguas, ingeniería de tejidos, administración de fármacos, entre otros [16].

1.5 Modificación de superficies poliméricas

Las cualidades de la superficie de un polímero se pueden modificar mediante la inserción de un monómero con grupos funcionales distintos a los del polímero, lo cual conduce a un copolímero de injerto, cuyas propiedades serán una combinación de las propiedades individuales del polímero y del monómero.

Para efectuar una modificación superficial, se distinguen tres clases de técnicas: fisicoquímicas, mecánicas y biológicas [17]. En el caso de las fisicoquímicas las superficies poliméricas se activan (se funcionalizan) por alguno de los siguientes tratamientos:

- **Físicos:** Radiación o tratamiento con gases activos y vapor, por ejemplo, **Radiación ionizante**, radiación UV, plasma, y tratamiento con llama (se quema una mezcla de gases rica en oxígeno) [18].
- **Químicos:** En masa o tratamiento en solución. Ejemplos: Tensoactivos, nitración, oxidación y sulfonación.
- **Combinación** de los dos tipos de tratamiento anteriores.

A su vez, existen distintos procesos mediante los cuales se puede injertar la superficie; cuando la misma se modifica previo a la polimerización (lo cual se logra a través de algún método fisicoquímico), los injertos pueden sintetizarse por el método “*grafting from*” o pueden unirse por el método “*grafting to*” (Figura 9) [19].

1.5.1 *Grafting from*

Este injerto se compone de dos pasos. En primer lugar, se forman sitios de inicio en la superficie, los cuales pueden ser radicales libres [Apartado 1.3.2 “Polimerización en cadena”], y en segundo lugar, el monómero se injerta haciendo crecer cadenas de polímero desde los sitios mencionados (de ahí el nombre del proceso). Gracias a que solo se adicionan unidades monoméricas, las cuales en términos generales poseen un tamaño reducido; este método permite producir injertos con densidades altas [20], ya que hay fácil acceso a los sitios activos. Adicionalmente, se obtiene una cobertura de polímero más uniforme que con el método “*grafting to*” [21]. Para el proceso descrito, la cantidad de injerto puede ser controlada por el número de sitios activos formados.

1.5.2 Grafting to

En una superficie con grupos reactivos se injertan cadenas de polímero preformadas, que poseen un extremo funcional antagonista o complementario a los grupos del polímero sobre los cuales se unen. Una desventaja de este proceso es que el tamaño de las cadenas genera impedimento estérico, lo que limita su acceso hacia los sitios reactivos, de manera que la densidad del injerto es más baja que para “*grafting from*” [22]. Esta barrera es más pronunciada entre mayor es el espesor del polímero [23].

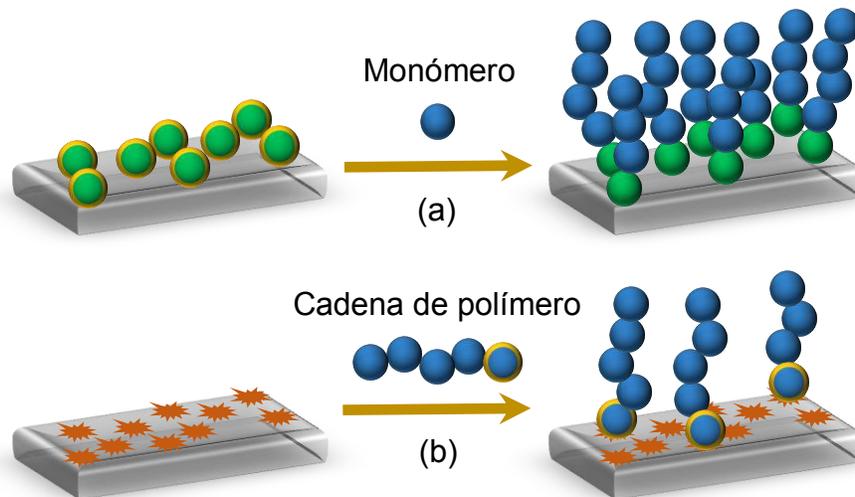


Figura 9. Modificación de superficies poliméricas por: a) “*grafting from*” y b) “*grafting to*”. (Adaptado de [22]).

1.5.3 Afinidad y biocompatibilidad

Las superficies de los materiales pueden ser hidrofóbicas o hidrofílicas. El injerto permite cambiar dicha afinidad para adecuarla al uso que se le dará al material. La mayoría de los polímeros sintéticos son hidrofóbicos, por lo que al adicionar grupos polares se promueve la capacidad de mojado. Esta modificación permite obtener polímeros inteligentes que cambian en función de un estímulo [14]. Al tener superficies hidrofílicas, los polímeros se hinchan permitiendo el intercambio de sustancias, por lo que son útiles para la liberación de fármacos.

Los polímeros injertados pueden ser utilizados en el desarrollo de dispositivos médicos para crear superficies biocompatibles y antimicrobianas. La

biocompatibilidad puede definirse como la habilidad de un material de ser aceptado por el cuerpo humano para desempeñar una función deseada, sin provocar efectos locales o sistémicos indeseables, como irritación, alergia, toxicidad, carcinogenicidad, entre otros. La biocompatibilidad se relaciona con la hidrofiliidad en el entendido que, superficies capaces de formar puentes de hidrógeno interactúan con las células del cuerpo sin provocar la muerte de las mismas [24]. Por su parte, hongos y bacterias constituyen una biopelícula (*biofilm*) cuando se adhieren a las superficies y forman una barrera protectora, compuesta principalmente de polisacáridos, que favorece la proliferación de los microorganismos e impide la acción tanto de los anticuerpos como de los tratamientos antimicrobianos. La adherencia es común en superficies hidrofóbicas porque propician las interacciones no covalentes con los polisacáridos del *biofilm* [24]. Por lo anterior, es importante el diseño de superficies hidrofílicas y antimicrobianas.

1.6 Radiación

La radiación es la emisión, propagación y transferencia de energía en forma de ondas o partículas de alta velocidad. Por su parte, la radiactividad corresponde a la emisión de radiación originada tanto de fisión o fusión nuclear como del decaimiento espontáneo de núcleos atómicos inestables; estos últimos son conocidos como isótopos radiactivos (radioisótopos o radionúclidos).

El decaimiento se refiere al proceso en donde los radioisótopos procuran adquirir una configuración estable, y como resultado liberan energía, ya sea al emitir partículas u ondas provenientes del núcleo (partículas alfa " α ", partículas beta " β ", neutrones " n ", o fotones de rayos gamma " γ ") lo que lleva a los isótopos a transformarse en elementos de menor número atómico, o bien al emitir partículas u ondas desde la nube electrónica (electrones Auger o fotones de rayos X) con lo cual los isótopos cambian de estado energético [25]. A partir de lo anterior, los radioisótopos pierden radiactividad con el paso del tiempo, lo cual se mide en "tiempos de vida media"; esto equivale al tiempo que tardan en decaer la mitad de los átomos de una especie de radioisótopo.

La radiación se puede clasificar en no ionizante o ionizante.

- **No ionizante:** En ella la energía no es suficiente para remover electrones de los átomos o romper enlaces moleculares. Dentro de este tipo de radiación, en el espectro electromagnético se encuentran las ondas con longitud de onda mayor a 10^{-8} m (Figura 10).
- **Ionizante:** Es radiación cuya energía permite expulsar electrones de los átomos o moléculas, de modo que se forman iones.

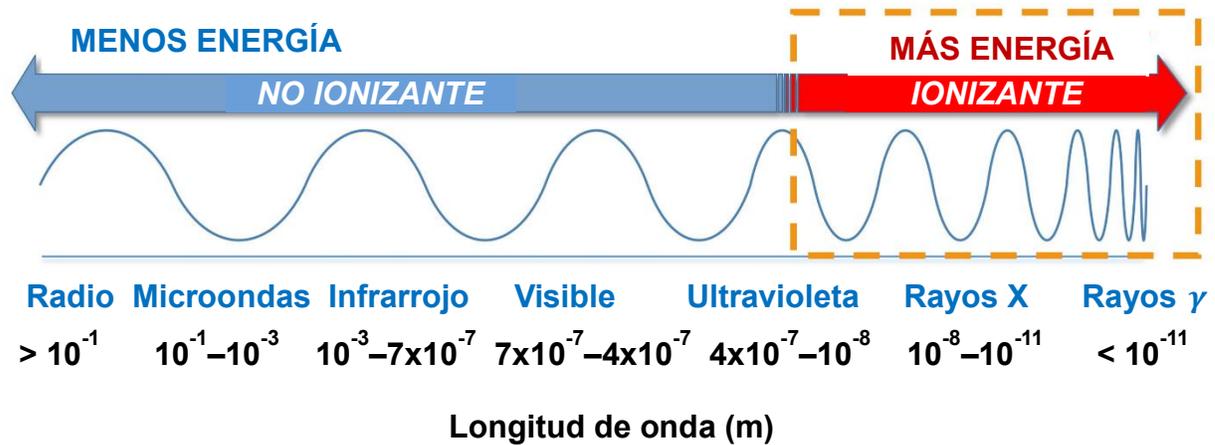


Figura 10. Radiaciones electromagnéticas.

1.6.1 Radiación ionizante

En este tipo de radiación se tienen: fotones de rayos gamma (γ), de rayos X y de rayos UV (en ciertas circunstancias); partículas expulsadas de radioisótopos, es decir, partículas alfa (α), partículas beta (β) y neutrones (emitidos por fisión espontánea); y partículas aceleradas, tales como electrones, iones ligeros o iones pesados [26, 27].

La energía mínima necesaria para separar a un electrón de un átomo o molécula recibe el nombre de potencial de ionización. Para la mayoría de las moléculas su potencial se encuentra entre 7 y 15 eV, en tanto que las energías de las radiaciones ionizantes pertenecen al nivel de los megaelectronvoltios (MeV), por lo que es posible ionizar diversos materiales [27].

A la cantidad de energía depositada en cada unidad de masa de un material irradiado se conoce como dosis de radiación absorbida, cuya unidad es el gray: Gy [=] J/kg. La razón o intensidad de dosis emitida por la fuente de radiación se

mide por cantidad de tiempo (Gy/s). A mayor distancia respecto a la fuente, menor será la razón de dosis que recaiga sobre un material dado, de forma que la intensidad es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia. Para cuantificar el rendimiento químico de la radiación, es decir, los cambios químicos inducidos con la irradiación, se utiliza el “valor G”, que es el número de moles producidos o consumidos por unidad de energía absorbida (mol/J) [26, 27].

Dentro del proceso de polimerización, la etapa de iniciación se puede efectuar utilizando radiación ionizante porque ésta permite la formación de radicales libres. Las fuentes de radiación que comúnmente se emplean son aquellas que manejan isótopos radiactivos y aquellas que utilizan aceleradores de haz de electrones (EBA por sus siglas en inglés) [28].

De lo anterior, las emisiones “ α ”, “ β ”, así como “ γ ”, que se derivan del núcleo atómico, se producen frecuentemente al utilizar fuentes de radioisótopos.

1.6.1.1 Alfa (α)

Las partículas alfa se componen de dos neutrones y dos protones, equiparándose al núcleo del átomo de helio. Debido a ello, las partículas tienen una carga de 2+ y una masa de 4 uma (unidades de masa atómica). Ambas propiedades presentan valores altos, comparados con los de otras radiaciones, por consiguiente poseen gran capacidad para ionizar, tal que eyectan electrones, del material al que se irradia, tanto por colisión directa de la partícula con los electrones como por atracción coulombica cuando la partícula se aproxima (Figura 11). Si bien las partículas alfa tienen dicho poder de ionización, su alcance se ve limitado, ya que el tamaño de las mismas provoca que su penetración en la materia sea corta. Así, en el aire, sin restricciones, las partículas solo avanzan unos centímetros. Por ejemplo, para el ^{241}Am una partícula con energía de 5.5 MeV viajará aproximadamente 4 cm en el aire. Sin embargo, la distancia recorrida dependerá de la energía de decaimiento.

Los distintos radioisótopos que emiten partículas alfa cuentan con energías de decaimiento variables, las cuales oscilan entre 4 y 10 MeV; además, estos exhiben diferentes vidas media, con una amplia variedad que abarca desde microsegundos hasta más de 10^9 años. Los isótopos radiactivos con vida media larga emiten

partículas alfa de baja energía, mientras que alta energía es liberada por aquellos con vida media corta [26].

Algunos radioisótopos usuales en la emisión de partículas alfa son, enlistados de mayor a menor vida media: uranio-238, torio-230, radio-226, americio-241, polonio-210 y radón-222.

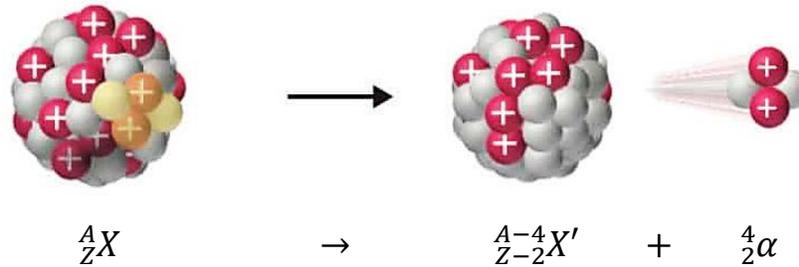


Figura 11. Esquema de la emisión alfa.

1.6.1.2 Beta (β)

Esta clase de radiación puede presentarse en dos situaciones: cuando el núcleo contiene un exceso de neutrones o cuando contiene un exceso de protones. En el primer caso, para que el núcleo se estabilice, un neutrón pasa a convertirse en un protón al emitir una partícula beta que se encuentra cargada negativamente, la cual recibe el nombre de negatrón (β^-), adicionalmente, durante este proceso también se libera un antineutrino ($\bar{\nu}$, partícula elemental sin carga) que no realiza interacciones. En el segundo caso, un protón se transforma en un neutrón al expeler una partícula beta con carga positiva, que se denomina positrón (β^+), y conjuntamente se libera un neutrino (ν) (Figura 12).

La energía de decaimiento, es decir, la carga de energía que pierde el núcleo, se comparte como energía cinética entre la partícula beta y el antineutrino o neutrino, en un intervalo señalado de cero a $E_{\text{máx}}$, siendo $E_{\text{máx}}$ la energía máxima que una sola de las emisiones (β o ν) puede tener.

Los radioisótopos utilizados tienen vidas media comprendidas en el conjunto de centisegundos a 10^9 años. Dentro de los emisores de β^- más destacados se encuentran, por orden descendente de vida media: carbono-14, estroncio-90 y fósforo-32, y para β^+ está el flúor-18.

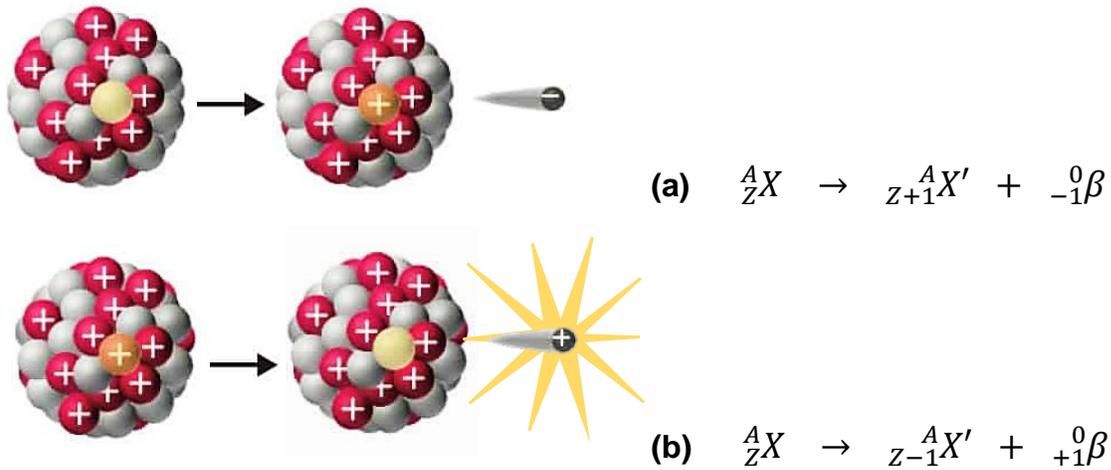


Figura 12. Esquema de la emisión beta. (a) Emisión de β^- y (b) Emisión de β^+ .

1.6.1.3 Gama (γ)

Los rayos gamma son emitidos cuando el núcleo se encuentra en un estado de energía excitado; esta emisión permite al núcleo pasar a un nivel inferior de energía que es más estable. La radiación generalmente ocurre cuando los radioisótopos expulsan partículas alfa o beta, ya que pueden formar un isótopo intermedio excitado, que posteriormente expelle fotones gamma para estabilizarse. Cuando el isótopo intermedio no decae inmediatamente, si no que permanece durante horas, días o más tiempo, se dice que se encuentra en estado metaestable (equilibrio aparente).

A causa de que los rayos gamma no poseen masa, en el decaimiento solo disminuye la energía del radioisótopo, mas no se presentan cambios en la masa o el número atómico, por lo cual los fotones pueden transitar varios metros en el aire y atravesar distintos materiales.

Este tipo de radiación pertenece al espectro electromagnético (Figura 10) y posee la menor longitud de onda respecto a las demás radiaciones electromagnéticas; por lo anterior, su frecuencia y energía son altas, de modo que los rayos gamma exhiben mayor poder ionizante que los rayos X, aunque menos que las partículas α o β , dado que el intervalo de energía de decaimiento para los rayos X oscila entre ~ 10 y 100 keV, a diferencia de los rayos gamma, cuya energía se ubica entre menos de 100 keV y ~ 10 MeV.

Capacidad de ionización: $\gamma < \beta < \alpha$

Penetración en la materia: $\alpha < \beta < \gamma$

Las vidas media de los radioisótopos que proyectan rayos gamma se encuentran entre algunos minutos y 10^9 años. Emisores comunes de estos rayos son, enlistados decrecientemente por su tiempo de vida media: americio-241, cesio-137, cobalto-60, iridio-192, yodo-131, galio-67 y tecnecio-99m (m = metaestable).

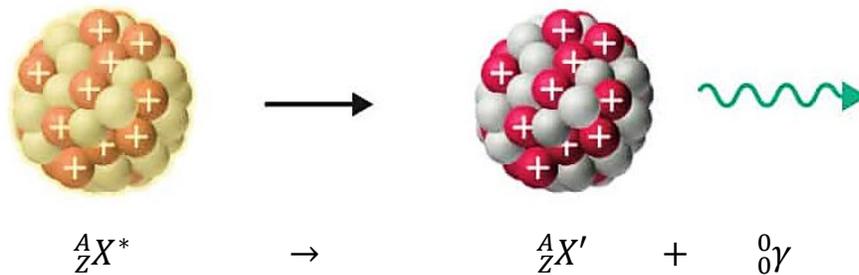


Figura 13. Esquema de la emisión gamma.

Las fuentes gamma más utilizadas son cobalto-60 (${}^{60}\text{Co}$) y cesio-137 (${}^{137}\text{Cs}$). La vida media del ${}^{60}\text{Co}$ es menor a la del ${}^{137}\text{Cs}$; por lo tanto, la fuente de cobalto debe reemplazarse con mayor frecuencia, aproximadamente cada cinco años. Sin embargo, la materia prima del ${}^{60}\text{Co}$ (el ${}^{59}\text{Co}$) es estable y se puede encontrar en la naturaleza. Por otro lado, al contrario del ${}^{137}\text{Cs}$, el ${}^{60}\text{Co}$ presenta dos emisiones gamma durante su decaimiento (Figura 14), y la energía de cada una es el doble de la energía expelida por el ${}^{137}\text{Cs}$, por lo cual el ${}^{60}\text{Co}$ tiene más capacidad de penetración en los materiales.

Tabla 1. Comparación de los radioisótopos ${}^{60}\text{Co}$ y ${}^{137}\text{Cs}$.

Radioisótopo	Origen	Vida media (años)	Energía de sus rayos γ (MeV)
${}^{60}\text{Co}$	${}^{59}\text{Co}$ bombardeado con neutrones	5.27	Primera: 1.17 Segunda: 1.33
${}^{137}\text{Cs}$	Fisión nuclear	30.0	0.662

Los radioisótopos de ^{60}Co emiten partículas β^- decayendo a ^{60}Ni , como se muestra en la Figura 13. El ^{60}Ni se encuentra en un estado excitado (representado con un asterisco) por lo que emite fotones de rayos gamma para estabilizarse.

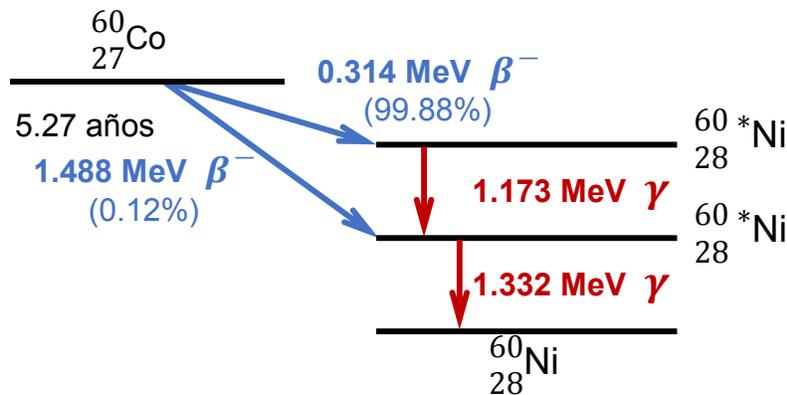


Figura 14. Decaimiento radiactivo del ^{60}Co .

1.6.1.4 Interacción de los rayos gamma con la materia

Cuando las radiaciones de alta energía (rayos X y rayos gamma) pasan a través de un objeto, algunos de los fotones cruzan sin interactuar con el material, a diferencia de otros que sufren atenuación al ser absorbidos o desviados. El efecto de atenuación está dado por distintos mecanismos de interacción entre los rayos y la materia, de los cuales los tres principales son el efecto fotoeléctrico, la dispersión de Compton y la producción de pares.

- **Efecto fotoeléctrico:** En él, un fotón choca con un electrón fuertemente unido, el cual absorbe toda la energía del fotón y es expelido del átomo. El electrón generalmente pertenece a las capas internas del átomo y cuando sale, su vacante es ocupada por un electrón que decae de otra órbita, dejando a su vez una vacante. Para llenar los espacios desocupados, los electrones decaen sucesivamente, emitiendo al mismo tiempo rayos X característicos de cada átomo, por sus diferencias energéticas [29]. Este mecanismo se presenta en materiales de alto número atómico, así como a bajas energías de entre ~ 1 y 100 keV, tal que el efecto disminuye entre mayor sea la energía del fotón incidente.

- **Dispersión de Compton:** Se da cuando un fotón colisiona con un electrón de un orbital externo, provocando la expulsión del mismo y transfiriéndole parte de su energía. El impacto genera que el fotón cambie de trayectoria, ahora con una longitud de onda más larga a causa de su pérdida de energía. Por medio de esta interacción, los rayos pueden colisionar y dispersarse más de una vez, para finalmente donar su energía restante a través del efecto fotoeléctrico.

La dispersión se efectúa aproximadamente dentro de 0.1 y 10 MeV; al igual que en el efecto fotoeléctrico, su probabilidad de presentarse es menor al usar fotones con energías mayores.

- **Producción de pares:** Dentro del campo de un electrón o del campo eléctrico de un núcleo, el rayo se aniquila produciéndose el par de partículas: β^- y β^+ , cuya energía mínima, si estuvieran en estado de reposo, sería igual a 0.511 MeV para cada partícula (energía equivalente a la de un electrón en reposo); debido a lo anterior, la interacción solo ocurre con energías superiores a 1.022 MeV, para lo cual, la energía remanente será la energía cinética de las partículas creadas. Por su parte, las partículas pueden dispersarse o bien, β^- puede combinarse con un protón y formar un neutrón, mientras que β^+ se aniquila y da lugar a un par de fotones.

La viabilidad de la formación de pares incrementa si aumenta la energía incidente del rayo gamma; tal que, dicho proceso es dominante en energías cercanas a 10 MeV.

1.7 Copolimerización de injerto inducida por radiación ionizante

Los sustratos o matrices poliméricas son modificadas superficialmente produciendo copolímeros de injerto. La iniciación puede ser inducida mediante alguno de los métodos descritos anteriormente en el apartado 1.3.2.1 “Polimerización por radicales libres”. Los objetivos de la modificación superficial son proveer humectabilidad, biocompatibilidad y otras propiedades mecánicas [22].

El injerto inducido por radiación (RIG, por sus siglas en inglés) se consigue utilizando radiaciones de alta energía. Algunas ventajas que presenta este método, con respecto a otros, son:

- No requiere reactivos químicos empleados como iniciadores o catalizadores, por lo que el copolímero final estará libre de dichos reactivos, así como de subproductos no deseados que se pudieran generar durante la polimerización, evitando de esta manera realizar una purificación adicional al copolímero [30, 31].
- Se puede formar radicales sin necesidad de aumentar la temperatura, gracias a lo cual, los monómeros termosensibles no se descomponen o polimerizan sin control [31].
- Permite trabajar con distintos medios de reacción: en disolución, masa (*bulk*), emulsión, suspensión, entre otros, así como utilizar diversas estructuras para crear copolímeros, por ejemplo: películas, hilos, membranas o catéteres [26].
- La radiación promueve una formación rápida y uniforme de sitios activos [30].
- Dada la alta penetración de los rayos gamma, el injerto puede efectuarse tanto en la superficie como en la parte interna del material [22].

La cantidad de monómero injertado en la matriz se puede estimar como un porcentaje de las masas del polímero antes y después de la reacción:

$$\% \text{ Injerto} = \frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100 \%$$

Donde: m_0 = masa de la matriz antes de irradiar; m_f = masa seca del copolímero de injerto.

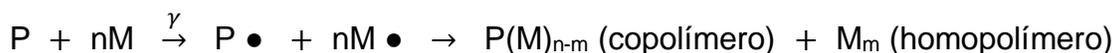
1.7.1 Métodos de injerto

Los copolímeros de injerto se pueden obtener por método directo, preirradiación o preirradiación oxidativa. La selección del método depende del polímero a modificar y de la reactividad del monómero.

1.7.1.1 Directo o simultáneo

El injerto se lleva a cabo en una sola etapa, de modo que se forma el copolímero a la par que se irradia la matriz polimérica, la cual se encuentra sumergida en una disolución monomérica o en monómero puro.

La exposición a la radiación se puede realizar a dosis bajas (< 10 kGy) y en presencia de aire o en una atmósfera inerte. Al exponer el monómero a la radiación, se forman sitios activos tanto en el sustrato como en el monómero, en consecuencia este último polimeriza consigo mismo (homopolimeriza) [35].

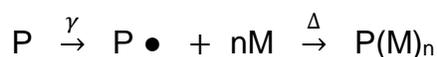


La formación de homopolímero limita el grado de injerto, ya que disminuye no solo la cantidad de monómero disponible para injertar, sino también la difusión del monómero hacia los sitios activos de la matriz; para reducir la homopolimerización, se puede trabajar con el monómero en fase vapor o a bajas concentraciones en una disolución, así mismo se pueden utilizar sales inorgánicas como inhibidores. A pesar de lo anterior, los rendimientos de injerto tienden a ser altos comparados con los otros métodos de irradiación porque las reacciones de descomposición, en donde se utilizan radicales libres, se ven menos favorecidas [30].

1.7.1.2 Preirradiación

El polímero se irradia en una atmósfera inerte o al vacío para impedir reacciones de oxidación; posteriormente, se procede a injertar introduciendo el monómero en una disolución o en fase vapor, manteniendo al sistema sin oxígeno.

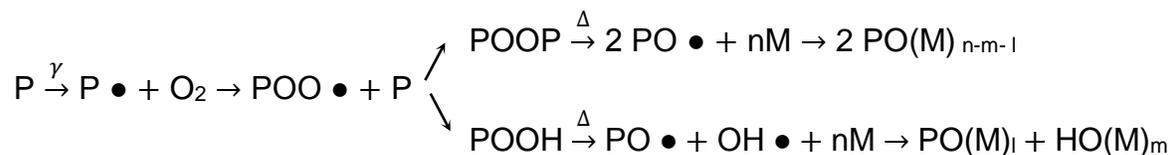
Para obtener una alta concentración de radicales, se utilizan dosis altas por tiempos de irradiación cortos, procurando no degradar la matriz. Por otro lado, dependiendo de la naturaleza del sustrato (como su grado de cristalinidad) generalmente se necesita aumentar la temperatura para iniciar la reacción, dado que los radicales formados, a pesar de tener tiempos de vida cortos, son relativamente estables, por lo cual la matriz irradiada puede almacenarse poco tiempo antes de adicionar el monómero.



Gracias a que el monómero no es irradiado, la producción de homopolímero es baja, sin embargo, éste puede producirse por descomposición térmica, la cual consume radicales disminuyendo así el grado de injerto.

1.7.1.3 Preirradiación oxidativa

Primeramente, se irradia el sustrato en presencia de aire u oxígeno; los radicales generados reaccionan rápidamente con el oxígeno, formando radicales peróxido que a su vez se transforman en peróxidos e hidroperóxidos. A continuación, se sumerge la matriz en una disolución de monómero o en monómero puro, en seguida se sustrae el oxígeno y, finalmente, se aumenta la temperatura para descomponer los enlaces O-O y O-H mediante ruptura homolítica; estos nuevos radicales reaccionarán con el monómero procediendo con el injerto.



Si bien el material irradiado reacciona con el oxígeno, por lo que se puede almacenar cierto tiempo a bajas temperaturas (menores a 0 °C) [32], se requiere un gasto energético al elevar la temperatura a un nivel usual de entre 40 y 80 °C para romper los peróxidos e hidroperóxidos [31]. Adicionalmente, para obtener cadenas grandes se pueden necesitar tiempos de reacción largos (mayores a 10 h).

Por otro lado, en comparación con el método directo, la formación de homopolímero es menor porque no se irradia el monómero, sin embargo, la presencia de radicales hidroxilo induce homopolimerización, lo cual limita el grado de injerto.

1.8 Variables que influyen en la síntesis de copolímeros

El porcentaje de monómero injertado depende de distintos parámetros que pueden ser modificados para obtener mejores rendimientos. En primer lugar, se encuentra la composición del polímero sobre el cual se injerta, ya que ésta determina la estabilidad que tendrán los radicales y la resistencia del sustrato a degradarse. Asimismo, como se discutió en el tema 1.1.1 “Radiación ionizante”, los fotones se absorben o desvían al interactuar con la materia, por lo cual el grado de injerto

depende del espesor de la matriz polimérica. Adicionalmente, existen otros factores que afectan la polimerización, como son:

1.8.1 Monómero

La composición química del monómero define la reactividad del mismo. Los monómeros más reactivos homopolimerizan con facilidad, lo cual disminuye el porcentaje de injerto [30]. A su vez, tiende a encontrarse más injerto al incrementar la concentración de monómero; sin embargo, concentraciones demasiado altas conducen a homopolimerización.

1.8.2 Disolvente

En caso de utilizar una disolución monomérica para el injerto, elegir un disolvente que hinche la matriz facilita el acceso del monómero a los sitios activos. El hinchamiento es un aumento en el volumen del polímero base, dado por la absorción del disolvente [33]. Un disolvente que genere poco hinchamiento solo permitirá un injerto superficial; por el contrario, un disolvente con mayor capacidad de hinchamiento difundirá el monómero en el interior del sustrato, produciendo, a la vez, un injerto homogéneo. [30]

1.8.3 Tiempo de reacción

Con tiempos de reacción cortos no se completa la polimerización en toda la matriz; por consiguiente, el porcentaje de injerto aumenta con el tiempo, aunque a tiempos de reacción largos las cadenas se enredan, lo cual limita el paso del monómero y, por consiguiente, propicia la homopolimerización [34].

1.8.4 Dosis

Un incremento en la dosis de radiación absorbida (o simplemente dosis) origina más radicales; lo mismo ocurre manteniendo una misma dosis pero aumentando la intensidad con relación a la fuente de radiación [Apartado 1.6.1 “Radiación ionizante”]. En ambos casos, a dosis o intensidades altas, después de haber alcanzado un valor máximo propio de cada material, el injerto permanece constante o disminuye, tanto porque existe un exceso de radicales que favorece la formación

de homopolímero como porque se promueve la recombinación de radicales provocando terminación anticipada [32].

1.8.5 Temperatura

Generalmente, el incrementar la temperatura durante la polimerización acrecienta el grado de injerto, no solo porque promueve la movilidad del monómero, sino también la descomposición de los peróxidos e hidroperóxidos en la preirradiación oxidativa. En contraste, semejante al resto de condiciones de polimerización, a temperaturas altas se tiene un menor injerto a causa de reacciones de terminación.

1.9 Teoría de solubilidad de Hansen

A partir del estudio del disolvente para determinar el grado de injerto de un monómero [Apartado 1.8.2 “Disolvente”], la teoría de solubilidad de Hansen identifica un parámetro de solubilidad “ δ ” (HSP, *Hansen Solubility Parameter*), que permite determinar la probabilidad de hinchamiento y solubilidad de un polímero sumergido en un disolvente dado. Además, se puede utilizar para determinar la miscibilidad entre un monómero y un disolvente [35]. El parámetro representa la afinidad entre ambos compuestos (“lo semejante disuelve a lo semejante”) considerando las fuerzas de dispersión (D), las interacciones polares (P) y los enlaces de hidrógeno (H):

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

Cuando la diferencia entre el HSP del polímero (p) y del disolvente (s) “ $|\delta_p - \delta_s|$ ” es menor a 1.5, se considera que se tiene un “buen disolvente” [36], es decir, un disolvente con fuertes interacciones para con el polímero. Del mismo modo, se concluye lo anterior, cuando la diferencia de energía relativa (RED, por sus siglas en inglés) es menor a 1 [37].

$$RED = R_a/R_0$$

Donde R_a es la distancia de separación entre las moléculas de soluto y disolvente, y R_0 , cuyos valores se encuentran en la literatura [37], equivale al diámetro de una esfera hipotética para el polímero, la cual engloba disolventes afines.

$$R_a^2 = 4(\delta_{Dp} - \delta_{Ds})^2 + (\delta_{Pp} - \delta_{Ps})^2 + (\delta_{Hp} - \delta_{Hs})^2$$

1.10 Poli(tetrafluoroetileno) (PTFE)

El poli(tetrafluoroetileno), comúnmente conocido bajo el nombre comercial “Teflón®”, es un homopolímero termoplástico obtenido a partir de tetrafluoroetileno (TFE) mediante polimerización vinílica por radicales libres (Figura 15). El PTFE se compone por una cadena principal de átomos de carbono, a cada uno de los cuales se encuentran unidos, covalentemente, dos átomos de flúor. La estructura del PTFE lo coloca en la familia de los fluoropolímeros, polímeros constituidos principalmente por enlaces carbono-flúor.

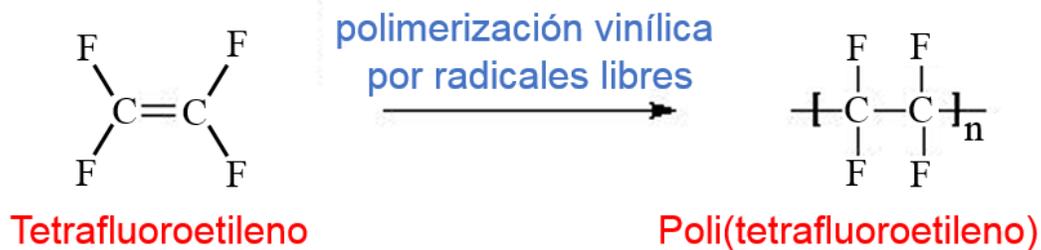


Figura 15. Polimerización de TFE.

1.10.1 Proceso de manufactura

El PTFE comúnmente se produce por uno de dos métodos de polimerización: suspensión o dispersión. En ambos la reacción se lleva a cabo en agua, donde se coloca un iniciador como: persulfato, peróxido o sistema redox.

Por su parte, la alta viscosidad del PTFE (10^{11} - 10^{12} Pa·s a 380 °C) inhibe que éste fluya para ser moldeado, por lo tanto, se somete a un proceso llamado sinterizado, donde el PTFE en forma de polvo se moldea mediante una compresión, seguido de un aumento de temperatura, superior a la temperatura de fusión del polímero antes de sinterizar (342 °C), que fusiona las partículas proporcionando resistencia y eliminando espacios vacíos, y se concluye con un enfriamiento lento.

1.10.1.1 Suspensión

Es un proceso heterogéneo, ya que si bien el iniciador (organo-soluble) se disuelve en el monómero, ambos, iniciador y monómero, son insolubles en el medio [38]. El monómero se coloca en la fase acuosa con agitación constante para dispersarlo en gotas de 0.01 a 1mm de diámetro [39]. Para prevenir la coalescencia, se adiciona

un agente de suspensión como estabilizador, que forma una capa protectora en la interfase de las gotas por medio del efecto *pickering*. Al añadir el iniciador comienza la polimerización dentro de las gotas y el polímero se desarrolla como partículas esféricas (“perlas”) suspendidas, las cuales se pueden separar por filtración [40, 41].

Con las “perlas” se manufacturan tres tamaños básicos de partículas, que se utilizan en el procesamiento del polímero según el uso que tendrá éste: polvo fino (20 – 35 μm de diámetro), granulado (50 – 500 μm) y, pre-sinterizado (~600 μm).

1.10.1.2 Dispersión

La reacción ocurre en un medio homogéneo, siendo el monómero, el iniciador y el disolvente miscibles entre sí [42]. El monómero, el iniciador y un estabilizador estérico se mezclan formando una fase continua que se combina con el disolvente mediante agitación, entonces surgen partículas de polímero que son insolubles en el medio, por lo que precipitan a la fase acuosa aglomerándose [42, 43], hasta que el estabilizador evita esta coagulación, originando una dispersión coloidal [44]. El monómero residual se difunde hacia las partículas aumentando el tamaño de las mismas [43]. Finalmente, el polímero se obtiene a manera de esferas con diámetros de 0.1 a 10 μm [45].

El polímero se puede concentrar para su uso o bien, se coagula y seca consiguiendo un polvo fino.

1.10.2 Estructura

A pesar de tener una estructura lineal, el PTFE pre-sinterizado es altamente cristalino (89–98%) y posee una temperatura de fusión (T_m) de 342 °C; por su parte, el PTFE **sinterizado** suele carecer de un grado alto de cristalinidad, siendo ésta de entre 38 y 53% [46]. La morfología cristalina del PTFE se ve afectada por la carga parcial negativa de los átomos de flúor, la cual propicia repulsión electrostática, disminuyendo la capacidad de empaquetamiento ordenado de las macromoléculas y dando origen a una estructura semicristalina. Para minimizar dicha repulsión, la cadena polimérica adquiere un arreglo helicoidal a condiciones normales de presión y temperatura.

Se considera que el polímero presenta tres fases sólidas. La fase inicial incluye una fracción amorfa móvil (MAF, por sus siglas en inglés), que alrededor de $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ sufre relajación, cambiando de fase (transición γ). Dentro de la segunda fase se observan dos transiciones cristal-cristal, creando en conjunto la transformación β : la primera es cercana a $19\text{ }^{\circ}\text{C}$, en ella la estructura comienza a desenvolverse, cambiando de un sistema triclinico (zig-zag) con conformación helicoidal 13/6 a un sistema pseudo-hexagonal, siendo la descripción del sistema inicial que, a cada 13 átomos de carbono, los grupos CF_2 , separados por una unidad CF_2 , forman una hélice rotada seis veces que confiere un giro total de 180° ; en la segunda transición, a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ la estructura torna a un sistema hexagonal con conformación 15/7 (Figura 16). Finalmente, próximo a $116\text{ }^{\circ}\text{C}$ se puede definir la transición vítrea (T_g) con una relajación (α) de la fracción amorfa rígida (RAF, por sus siglas en inglés) [47].

Pese a los cambios de fase, las propiedades del PTFE en la Tabla 2 se mantienen constantes en un amplio intervalo de temperatura, de entre -260 a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$.

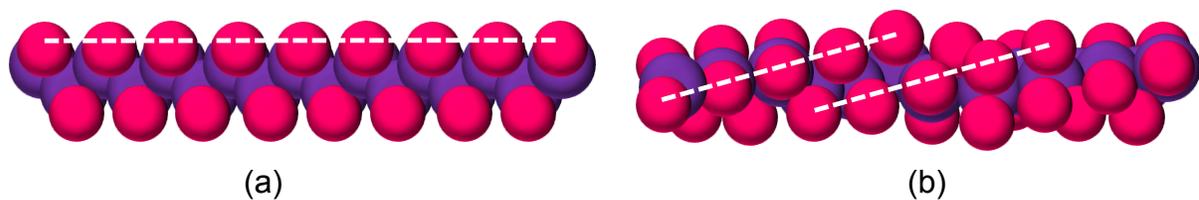


Figura 16. Esquema de la estructura del PTFE en a) sistema triclinico (zig-zag) y b) conformación hexagonal 15/7.

1.10.3 Propiedades

El flúor es el elemento químico de mayor electronegatividad, 3.98 en la escala de Pauling; en contraste, la electronegatividad para el carbono es de 2.55. La diferencia entre sus electronegatividades es de 1.43, consistente con el parámetro de un enlace covalente polar (entre 0.5 y 1.6) [48]. Al tener la electronegatividad más alta, el flúor atrae a los electrones del enlace C-F generando un momento dipolar, cuya magnitud promedio es 1.4 debye [49].

Por su parte, el polímero de PTFE es poco polarizable; esto se debe, en primer lugar, a la atracción electrónica que limita el desplazamiento de los electrones en el átomo de flúor y, en segundo lugar, a la estructura molecular del PTFE, donde el

flúor forma una barrera que impide la interacción del carbono con otras moléculas, de modo que el enlace C-C se ve protegido de interacciones moleculares.

Tabla 2. Propiedades del PTFE.

Propiedad	Valor
Coeficiente de fricción	0.05 – 0.20
Energía superficial	19 dyn/cm
Densidad	2.2 g/cm ³
Absorción de agua	< 0.001 %
Temperatura de fusión (T _m)	327 °C (600 K)

1.10.4 Adherencia:

El Teflón® es conocido por su propiedad antiadherente. Al tener una baja polarizabilidad, el polímero solo llega a establecer fuerzas de Van der Waals débiles con otros materiales. Como resultado, su energía superficial es baja (19 dyn/cm) [50], por consiguiente, también lo es su coeficiente de fricción. A partir del valor de energía superficial, se identifica al Teflón® como un material hidrofóbico [Apartado 1.12.3 “Ángulo de contacto”]. Asimismo, el PTFE posee uno de los menores coeficientes de fricción conocidos y, al tener un valor inferior a 0.1 se considera un material autolubricante [51].

Conforme al uso que vaya a tener el polímero, en ocasiones es necesario realizar una modificación superficial para proporcionar cierto grado de adherencia, mediante la incorporación de enlaces polares. Esto se consigue a través de la escisión de los enlaces apolares C-F y C-C y la formación de enlaces C-O, C=O ó C=C [52].

1.10.5 Interacción con sustancias químicas:

La unión entre los átomos de carbono y flúor es el enlace sencillo de mayor energía que forma el carbono (130 kcal/mol), por lo cual, los enlaces C-F son estables, proveyendo al PTFE de elevada resistencia química y mecánica [52]. Dado lo anterior, solo algunas sustancias reaccionan químicamente con el PTFE: metales alcalinos en estado elemental (fundidos), flúor elemental [F₂(g)], y ciertos productos fluorados, como el trifluoruro de cloro (ClF₃) o el difluoruro de oxígeno (OF₂).

1.11 Metacrilato de glicidilo (GMA)

El metacrilato de glicidilo, glicidil metacrilato o metacrilato de 2,3-epoxipropilo es un monómero éster cuyo nombre deriva del ácido metacrílico y del glicidol (Figura 17). Su fórmula molecular es $C_7H_{10}O_3$ y presenta una funcionalidad dual (monómero bifuncional), al contener por un extremo el grupo acrilato y por el otro el epoxi. El grupo epoxi, al ser aceptor de protones, permite al GMA reaccionar con moléculas funcionalizadas y otros monómeros como: estireno, cloruro de vinilo, ácido acrílico, acrilonitrilo, entre otros.

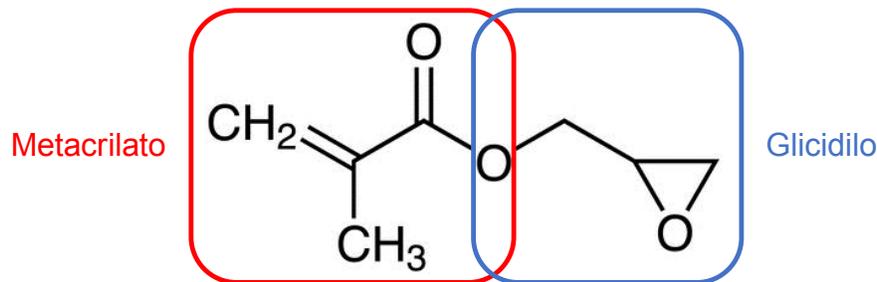


Figura 17. Estructura del GMA

1.11.1 Proceso de manufactura

El monómero se puede obtener por condensación del grupo carboxilo perteneciente al ácido metacrílico con el grupo hidroxilo del glicidol [53]. Sin embargo, es común su elaboración utilizando una sal de metacrilato como el metacrilato de sodio y epiclorhidrina, que contiene al epóxido [54].

1.11.2 Usos

Los polímeros formados a partir de GMA exhiben resistencia mecánica, resistencia a la humedad, flexibilidad, durabilidad y tenacidad, y usados para recubrimientos, resinas, adhesivos, pinturas, modificadores superficiales, liberación de medicamentos, compuestos dentales, entre otros [56].

En adición, este monómero es precursor en la producción de adsorbentes poliméricos para la recuperación de cobalto, dicromatos y fenoles.

1.11.3 Propiedades

El GMA es un líquido incoloro. Su grupo epoxi provee resistencia química, mecánica (adherencia) y transparencia óptica. En la Tabla 3 se enlistan los valores de las propiedades del GMA.

Tabla 3. Propiedades del GMA.

Propiedad	Valor
Viscosidad (a 25 °C)	2.14 cps
Densidad (a 25 °C)	1.042 g/cm ³
Solubilidad en agua (a 25 °C)	50 g/L
Ángulo de contacto con agua	~110°
Punto de fusión (T _m)	-82 °C (191 K)
Temperatura de transición vítrea de PGMA (T _g)	61 °C (334 K)
Punto de ebullición (a 1 atm)	189 °C (462 K)

1.11.4 Interacción con sustancias químicas

El GMA es soluble en etanol, acetona, dietil éter, benceno, entre otros compuestos. El grupo vinilo del acrilato permite la polimerización del compuesto tanto en la presencia de catalizadores como al someterse a un incremento de temperatura. En adición, provee funcionalización epoxi a poliolefinas y otras resinas de acrilato. Además, el anillo reacciona fácilmente con fenoles, cetonas, éteres, aminas y nucleófilos como los reactivos de Grignard.

Las reacciones en medio acuoso de GMA con grupos carboxilos (-COOH) y alcoholes (-OH) pertenecientes a macromoléculas son dependientes del pH del medio. A pH de 3.5 la interacción se realiza por la apertura del anillo del epóxido, mientras que a pH de 10.5 el GMA se hidroliza y ocurren tanto el mecanismo de apertura de anillo como uno de transesterificación, en el que se separa el metacrilato del glicidol [55].

1.12 Técnicas de caracterización

Las técnicas permiten determinar propiedades del polímero para explicar su comportamiento.

1.12.1 Espectroscopía Infrarroja

1.12.1.1 Vibraciones moleculares

Un espectro infrarrojo (IR) muestra la cantidad de energía absorbida en función de la longitud de onda. Las absorciones se distinguen en forma de picos que representan vibraciones moleculares, las cuales dependen de la masa de los átomos y de sus fuerzas de enlace [57].

Existen dos clases principales de vibración (Figura 18):

- **Tensión (*Stretching*):** Cambios en la distancia interatómica (estiramiento y contracción) sin modificación en el ángulo de enlace. Si los enlaces se estiran y contraen al mismo tiempo su tipo es simétrico, si lo hacen a diferente tiempo es asimétrico.
- **Flexión (*Bending*):** Deformación en el ángulo de enlace. Si ocurre en el mismo plano es de tipo tijera si es simétrico, y de oscilación si es asimétrico. Si se da fuera del plano, es de abanico o aleteo para simétrico, y de torción para asimétrico.

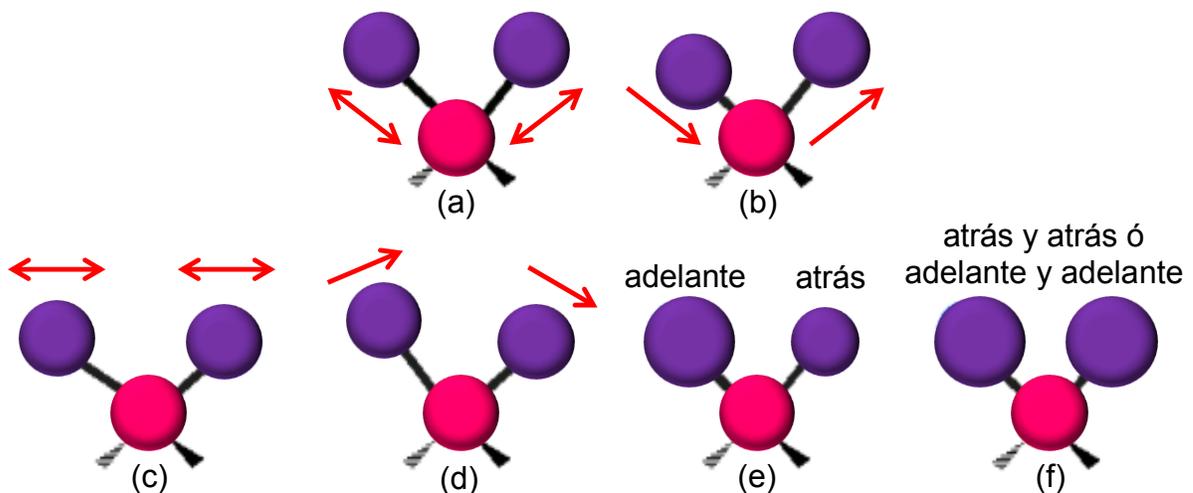


Figura 18. Esquema de modelos vibracionales a) tensión simétrica, b) tensión asimétrica, c) tijera, d) oscilación, e) abanico y f) torción.

1.12.1.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Este método se utiliza para determinar la composición química y la presencia de grupos funcionales en un material, mediante la absorción de radiación infrarroja [58]. Cuando la frecuencia de la radiación coincide con un modo vibracional de la molécula estudiada, esta última presenta un cambio en su momento dipolar, lo que permite que absorba la radiación en longitudes de onda específicas.

El espectrómetro FTIR funciona de la siguiente manera: una fuente emite un haz de luz blanca que pasa a través de un interferómetro de Michelson (Figura 19), el cual con un separador divide en dos partes el haz, una se dirige a un espejo móvil y la otra a un espejo fijo, ambas partes se reflejan regresando al separador e interfiriendo una con otra; esta interferencia es captada por un detector generando un interferograma, que en pocos segundos se traduce a un espectro infrarrojo (IR) usando la transformada de Fourier [59].

Por su parte, el implemento ATR consiste en un cristal con alto índice de refracción que, al pasar un haz IR, crea una onda evanescente. El haz se atenúa y regresa al cristal, de donde se dirigirá al detector para mostrar un espectro atenuado en las regiones donde la muestra absorbe energía [60]. El uso de ATR permite la reproductibilidad espectral y no requiere preparación especial de la muestra a analizar.

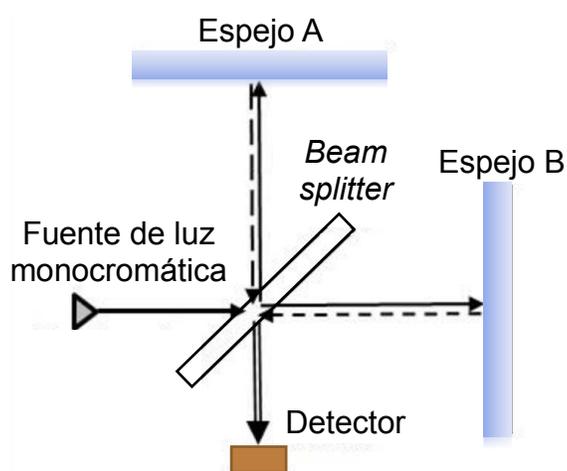


Figura 19. Esquema del interferómetro de Michelson (Adaptado de [61])

1.12.2 Métodos de análisis térmico

El análisis térmico sirve para describir la relación química y física de un polímero con respecto a una rampa de temperatura.

1.12.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La DSC mide el flujo de calor endotérmico o exotérmico con respecto al polímero en función de la temperatura y/o tiempo. El aparato utilizado para esta técnica se denomina calorímetro diferencial de barrido. Éste contiene un cilindro con tapa dentro del cual se tienen dos soportes. En un soporte se coloca una charola de aluminio sellada que contiene entre 10 y 30 mg del polímero de interés, y en el otro se coloca una charola generalmente vacía que servirá de referencia [1]. Se programa una temperatura que se deberá mantener constante durante el proceso. Bajo cada soporte un calentador individual mantiene un balance térmico entre ambas charolas, de modo que, si el polímero alcanza una transición térmica como la Tg o Tm, la corriente de energía proporcionada por los calentadores cambiará automáticamente para mantener la igualdad de temperatura.

La DSC genera un termograma con picos ascendentes y descendentes, dependiendo el equipo, en algunos casos la parte superior de la gráfica corresponderá a cambios exotérmicos y la inferior a endotérmicos y, en otros casos, será a la inversa (Figura 20). Para obtener valores específicos de Tm y Tg se extrapolan las regiones previa y posterior a cada pico [2].

Para un polímero semicristalino se puede tener un cambio adicional entre la Tg y la Tm, que se relaciona con su cristalización. Por otro lado, dado que la Tg tiene un pseudo-equilibrio de estados, si se incrementa la temperatura de la muestra lentamente, la Tg será menor que la obtenida con un calentamiento rápido [1].

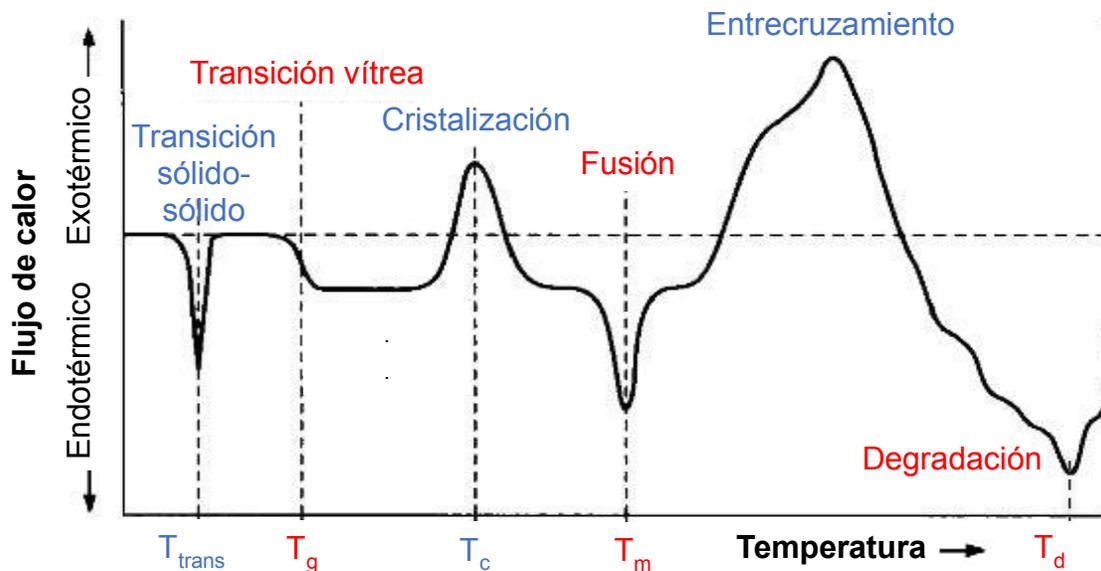


Figura 20. Esquema comparativo sobre variedad de comportamientos térmicos al graficar flujo de calor contra temperatura.

1.12.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En esta técnica se mide el cambio en la masa de una muestra, ya sea con respecto a un incremento o disminución en la temperatura, o con respecto al paso de tiempo. Para este estudio se utilizó la pérdida de masa en función de un aumento de temperatura.

En un TGA las mediciones se realizan dentro de una atmósfera controlada, que puede ser inerte (N_2 , Ar o He), oxidativa (O_2 o aire), o reductora (8%-10% H_2 en N_2) [62]. En cada análisis se utiliza una muestra de entre 5 y 10 mg, la cual se carga en una balanza suspendida que ingresa a un horno (Figura 21). Los intervalos de trabajo de un TGA suelen ir desde la temperatura ambiente hasta 1,000 °C.

Los resultados se exhiben en un termograma. Las mesetas indican regiones donde no hay cambio en la masa, mientras que las pendientes señalan pérdida de masa (por reacciones químicas, ejemplo: deshidratación, y descomposición, o transiciones físicas, como: evaporación, sublimación, y desorción) o ganancia de masa (en oxidación metálica, adsorción, entre otras) [63]. Siendo que los polímeros pierden masa durante el TGA, este análisis permite conocer la temperatura a la cual se descompone el material (T_d).

Si bien las intensidades máximas relativas y la secuencia de pérdida de masa muestran la misma tendencia para todas las mediciones que se realicen [64], los resultados del análisis principalmente son impactados en el ámbito térmico por: la tasa de calentamiento, la conductividad térmica, y la entalpía del proceso; y son afectados en su masa por: la suspensión de la balanza, la turbulencia atmosférica, la condensación de compuestos volátiles, y las reacciones secundarias [62]. De tal forma, para reducir estas influencias es necesario que el procedimiento para efectuar todas las mediciones sea de la manera más semejante posible.

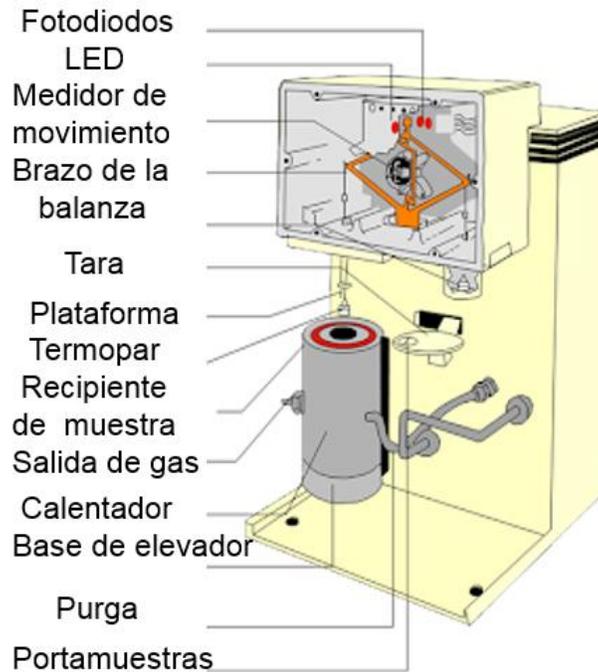


Figura 21. Partes de un equipo usado para realizar análisis termogravimétrico.

1.12.3 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es una medida de la capacidad de un líquido de mojar la superficie de un sólido [65]. El ángulo se mide englobando al líquido, desde el plano de contacto entre el fluido y el sólido hasta la tangente al área del fluido expuesta al ambiente.

Al hacer caer una gota de líquido sobre un material dado, la gota tenderá a presentar concavidad o convección dependiendo de la composición del sólido y de la tensión superficial. Aquellas superficies que se humectan en contacto con agua corresponden a compuestos hidrofílicos, de tal modo que una gota de agua es propicia a penetrar en los poros de estas superficies gracias al predominio de

fuerzas de adhesión entre el líquido y el sólido, lo cual origina energías superficiales altas ($> 30 \text{ dyn/cm}$) y ángulos de contacto menores a 90° . Para un material hidrofóbico prevalecen fuerzas de cohesión en el agua, tal que se forman energías superficiales bajas ($< 30 \text{ dyn/cm}$) y ángulos mayores a 90° ; finalmente, si el ángulo alcanza los 150° , la superficie será superhidrofóbica.

Un analizador de forma de gota o *Drop Shape Analyzer* (DSA) provee resultados del ángulo de contacto y tensión superficial. Este instrumento utiliza una jeringa para dosificar una gota que cae por gravedad sobre la muestra a analizar. Una luz LED ilumina la gota mientras ésta es observada a través de una computadora; la gota se distingue ampliada gracias al uso de un lente que maximiza su tamaño. Una vez detectados el inicio y el final de la curvatura de la gota, el sistema calcula sus ángulos de contacto.



Figura 22. Ángulos de contacto para un material a) hidrofóbico y b) hidrofílico.

1.12.4 Hinchamiento límite

El hinchamiento se asocia con la hidrofiliidad del polímero. Al colocar una muestra dentro de un recipiente con agua u otro disolvente polar, el polímero absorberá el líquido tanto como lo permita su estructura, ya que las moléculas del disolvente se distribuirán en los espacios vacíos entre las cadenas de las macromoléculas. El método permite medir el incremento en la masa de la muestra con respecto al tiempo.

El pH y la temperatura del disolvente son factores que afectan el grado de hinchamiento dado que conllevan cambios en la estructura del polímero.

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \%$$

Donde m_0 = masa inicial de la muestra seca, y m_t = masa de la muestra al tiempo t.

2 OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar el copolímero estímulo-sensible PTFE-*g*-GMA utilizando radiación gamma como iniciador de la reacción, para determinar las condiciones de trabajo óptimas, que lleven a la reproducibilidad del injerto en su uso potencial como acarreador de fármacos.

Objetivos particulares

- Modificar superficialmente películas de PTFE por el método de preirradiación oxidativa, para injertar el monómero GMA, con la finalidad de aumentar la hidrofiliidad del PTFE.
- Estudiar el grado de injerto del copolímero a distintas condiciones de temperatura, concentración de monómero, dosis de irradiación y tiempo de reacción, para conseguir condiciones óptimas que permitan reproducir la creación del compuesto.
- Caracterizar el injerto PTFE-*g*-GMA mediante las técnicas FTIR-ATR, TGA y DSC, con el fin de identificar si se consiguió realizar el injerto y comparar sus propiedades respecto al polímero inicial.
- Evaluar el comportamiento del injerto al usar el método de hinchamiento límite y de ángulo de contacto, para concluir su capacidad de humectabilidad, o absorción de agua, en su potencial uso como polímero estímulo-sensible.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y equipo:

- Matriz polimérica de PTFE, con espesor de 0.25 mm y área de 300 x 300 mm, proveniente de Goodfellow Cambridge Ltd. (Huntingdon, UK).
- Monómero metacrilato de glicidilo (97%) adquirido con Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, USA).
- Disolventes grado analítico: tolueno, obtenido de J.T. Baker (CDMX, México); dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO), provistos por Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, USA).
- Fuente de cobalto-60 (^{60}Co) para irradiar las películas de PTFE: Irradiador Gammabeam 651PT tipo alberca profunda, situado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.
- Espectrómetro para FTIR-ATR: Spectrum 100 con accesorio ATR universal (UATR) de PerkinElmer (Norwalk, Connecticut, USA).
- Calorímetro diferencial de barrido: DSC 2010 de TA Instruments (Delaware, USA).
- Analizador termogravimétrico: TGA Q50 de TA Instruments (Delaware, USA).
- Analizador de forma de gota: DSA 100 de GmbH Wissenschaftliche Laborgeräte (Hamburg, Deutschland).

3.2 Síntesis de PTFE-g-GMA por el método de preirradiación oxidativa.

3.2.1 Matriz polimérica, PTFE

El PTFE se cortó para trabajar con películas de tamaño 5.0 x 1.0 cm. Las películas se lavaron en etanol (96%) durante 24 horas para eliminar impurezas, posteriormente se secaron por 8 horas a 40 °C y -80 kPa utilizando una estufa de vacío, para ser almacenadas a temperatura ambiente en un frasco cerrado.

3.2.2 Purificación del monómero, GMA

El monómero contiene 100 ppm de hidroquinona monometil éter (MEHQ) como inhibidor. Con la finalidad de retirar el inhibidor, así como de eliminar impurezas, el GMA se purificó mediante destilación a presión reducida.

Este método de destilación, utiliza vacío para disminuir la presión del aire en el sistema, con ello también se reduce la temperatura del sistema, tal que el monómero alcanza su punto de ebullición ($189\text{ }^{\circ}\text{C}$ $|_{P_1 atm}$) a una menor temperatura ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$ $|_{P_{\sim 0 atm}}$), evitando así la polimerización del mismo.

En la Figura 23 se muestra el sistema montado para la destilación a presión reducida. El GMA se colocó en un matraz de fondo redondo sumergido en un baño de silicón, del cual se aumentó la temperatura hasta alcanzar la ebullición del monómero. El vacío necesario se generó gracias a una bomba eléctrica conectada al sistema.

Las condiciones de operación del sistema fueron: Temperatura del baño de silicona: $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura de destilación tomada con termómetro de mercurio: $45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El monómero destilado se dispuso en una botella de vidrio ámbar y se almacenó en refrigeración.



Figura 23. Sistema de destilación a presión reducida montado en el laboratorio.

3.2.3 Síntesis de PTFE-g-GMA por el método de pre-irradiación oxidativa.

Se pesaron por separado las películas de PTFE y se registró la masa de cada una. A continuación, se introdujeron las películas en distintos tubos de ensaye. Los tubos se unieron a varillas de vidrio de 15 cm mediante soplado de vidrio para crear ampollitas.

Las ampollitas, expuestas al aire, se mandaron a irradiar en una fuente de ^{60}Co . Después de ser irradiadas, se les colocó 7 mL de una disolución de GMA, utilizando disolventes y concentraciones establecidas. Posteriormente, se retiró el oxígeno de las ampollitas, desplazándolo mediante el congelamiento y descongelamiento repetido de la disolución contenida en las ampollitas. Para ello se colocaron series de dos y tres ampollitas en una línea de vacío y se introdujeron en vasos Dewar que contenían nitrógeno líquido para la congelación; se sometieron al vacío por 10 minutos; se retiró el nitrógeno y se dejaron las ampollitas a temperatura ambiente para descongelar la disolución (cuatro minutos); las ampollitas se colocaron dentro de vasos con agua a temperatura ambiente por un minuto más para terminar de descongelar. El proceso de congelación y descongelación se realizó otras cuatro veces, hasta no observar burbujas de aire en la disolución. Finalmente, se volvió a abrir la línea de vacío y se sellaron las ampollitas con un soplete.

Para llevar a cabo la reacción, las ampollitas se colocaron en un baño de temperatura por tiempos determinados, y posterior a ser retiradas se abrieron mediante un corte con calor para extraer las películas. Las muestras se lavaron colocándolas en frascos de vidrio con metanol, usando agitación constante y realizando tres cambios del disolvente, cada 4 horas, para eliminar el homopolímero formado: poli(metacrilato de glicidilo) (PGMA), así como monómero sin reaccionar.

Por último, las películas se secaron por 12 horas, a 40 °C, en una estufa de vacío. Se obtuvieron las masas finales y se calculó el porcentaje de injerto.

3.2.4 Caracterización

Se realizaron cuatro pruebas para confirmar la presencia de GMA en las películas modificadas. Cada una se efectuó para tres muestras con diferente porcentaje estimado de injerto y dos referencias: PTFE virgen y PGMA (aislado al abrir las ampollitas después del baño de temperatura).

3.2.4.1 Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)

Se cortaron muestras de aproximadamente 3 x 3 mm de las películas modificadas y de las dos referencias. En la computadora conectada al espectrómetro se abrió el programa "Spectro" para visualizar y guardar los resultados; en él se indicó nombre y número de muestras, se eligió el intervalo de escaneo entre 4000 y 650 cm^{-1} , y se utilizaron 16 *scanners*. Primeramente, se corrió un barrido ambiental para corregir la línea base que se usaría en los barridos de las muestras. Después, una por una se colocaron las muestras y se giró el tornillo del accesorio ATR para generar presión hasta obtener una confirmación del 100% en el sistema. Los espectros se guardaron, se rectificó su línea base, se suavizaron y normalizaron.

3.2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se cortaron y pesaron muestras cercanas a 5 mg. Para cada una se pesó un par de charolas de aluminio. Las muestras se colocaron en una de las charolas y utilizando una prensa manual mecánica se sellaron con la otra charola. En la computadora asociada al calorímetro, se abrió el programa "TA Instrument Control", se nombró la muestra y se indicó su peso. Se quitó la cúpula y la tapa del equipo, colocando en un termopar la muestra sellada y en el otro termopar un empaque de charolas vacío, que sirvió como referencia. Se indicó una temperatura final de 400 °C para una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Se cerró la cámara colocando la cúpula y se corrió el ensayo en atmósfera de nitrógeno.

3.2.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las muestras se secaron en estufa de vacío a 65 °C por media hora para asegurar ausencia de agua; mientras, ratificando que el gancho de la charola de platino estuviera en posición vertical, se abrió la línea de nitrógeno y se calibró el equipo por computadora en términos de distancia, altura y peso. Se indicó nombre de la

muestra, intervalo de temperatura para un límite de 800 °C y tasa de calentamiento de 10 °C/min. Se pesaron muestras de ~10 mg y, después de colocarse en la charola, se corrió el análisis para cada una.

3.2.4.4 Hinchamiento límite

Las muestras secas se pesaron, posteriormente se introdujeron en frascos con agua destilada hasta cubrirlas por completo. Transcurridos 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos se sacaron de los frascos, se retiró el exceso de agua con papel absorbente y se pesaron. Enseguida de cada medición, se volvieron a introducir las películas en los frascos para continuar con la absorción de agua. Por último, con las masas obtenidas, se calculó el porcentaje de hinchamiento.

3.2.4.5 Ángulo de contacto

Se eligieron películas con una superficie plana para evitar variaciones en el ángulo y en la lectura. Además, se dispusieron entre dos placas de vidrio para ejercer presión y se llevaron a una estufa de vacío a 60 °C por 24 horas. Cada película se colocó en un portaobjetos y se atañó al analizador DSA 100. Se ajustó la altura de la aguja de la cual caería la gota y la distancia del portaobjetos hasta precisarlos en el centro de la cámara que captaría la imagen de la prueba. Girando un tornillo se hizo caer una gota; enseguida y después de 1, 5 y 10 minutos, con el sistema computacional anexo, se fotografió y calculó los ángulos de contacto del lado derecho e izquierdo de la gota. Las películas se secaron y se volvió a realizar la prueba sobre otra área de las mismas para comprobar la medición.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Efecto de las variables en la síntesis de copolímeros de injerto

La copolimerización de GMA en películas de PTFE se llevó a cabo por el método de preirradiación oxidativa.

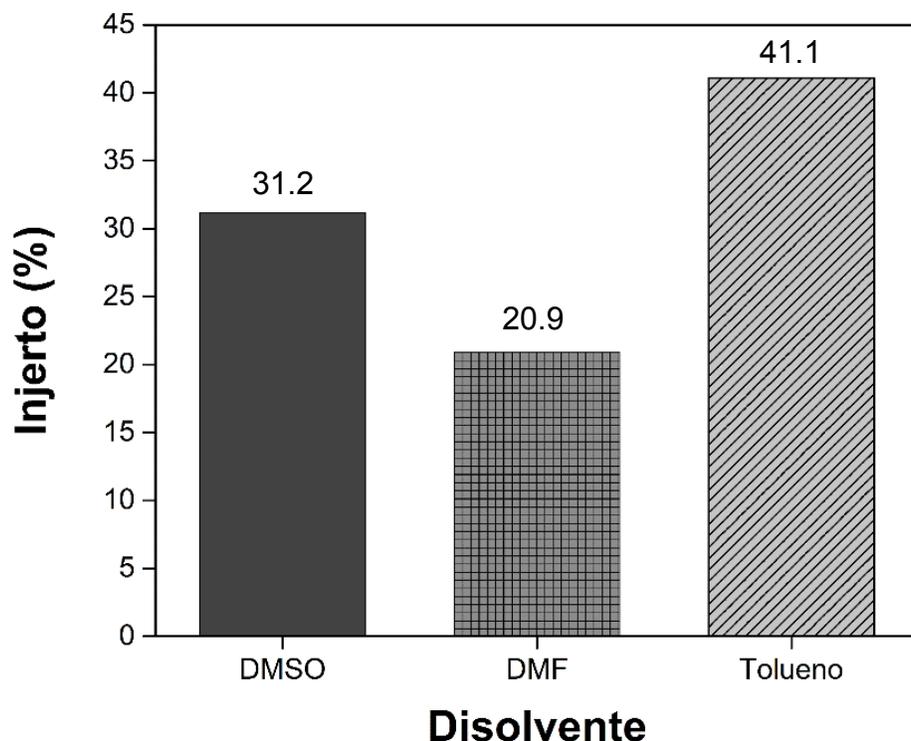
A continuación, se analizan los efectos que tienen en el grado de injerto cinco condiciones de la polimerización: tipo de disolvente, tiempo de reacción, concentración del monómero, dosis de irradiación y temperatura de la reacción.

4.1.1 Efecto del disolvente

Primeramente, se estudió la influencia del disolvente en el grado de injerto de GMA. Para ello se utilizaron disolventes polares y no polares. El experimento se llevó a cabo a concentración de GMA (C_{GMA}) igual a 30% v/v, dosis de irradiación (D) de 30 kGy, temperatura (T) de 60 °C y tiempo de reacción (t) de 16 h.

Como se observa en la Gráfica 1, el mayor porcentaje de injerto, que fue 41.1%, se obtuvo empleando tolueno, indicando que este disolvente presenta más facilidad de difusión a través del PTFE en comparación con los disolventes DMSO y DMF; en contraste, para un experimento adicional con hexano no se obtuvo injerto, esto se atribuye tanto a la falta de interacción de las moléculas apolares con los peróxidos e hidroperóxidos formados por la irradiación como a la pronta terminación de los radicales.

Por su parte, se evitó el uso de disolventes polares próticos, debido a que, como se reporta en la literatura [24], su baja afinidad hacia polímeros hidrofóbicos evita la interacción con ellos. En cambio, esto agudizan la terminación de la reacción, al producirse hidroperóxidos que, como se describió en el apartado 1.7.1.3 “Preirradiación oxidativa”, llevan a la homopolimerización al romperse los enlaces O-H de estos disolventes. Esto, aunado a la baja solubilidad del GMA en dichos disolventes, que limita su transporte hacia la matriz.



Gráfica 1. Porcentaje de injerto de GMA en PTFE en función del tipo de disolvente. $C_{\text{GMA/disolvente}} = 20\%$ v/v, $D = 30$ kGy, $T = 60$ °C y $t = 16$ h.

Considerando la teoría de solubilidad de Hansen, la distancia de separación entre las moléculas (R_a) PTFE-disolvente y GMA-disolvente, junto con la diferencia entre sus respectivos parámetros de solubilidad $|\delta - \delta_s|$ proporciona una aproximación sobre la facilidad de difusión para injertar.

Con base en las referencias bibliográficas [35], los mayores porcentajes de injerto se esperan cuando R_a polímero-disolvente sea menor a R_a polímero-monomero, y ésta a su vez sea menor a R_a monómero-disolvente. Es decir, que primero se favorezca el hinchamiento del polímero, después la polimerización y finalmente la solubilidad monómero-disolvente, ya que si esta última predomina, es más probable la homopolimerización.

La Tabla 6 del Anexo A, presenta constantes reportadas en la literatura para el cálculo de solubilidad [37, 66]. En función de ello, se obtuvo que $|\delta_{\text{PTFE}} - \delta_{\text{toluene}}| = 1.51$ y $|\delta_{\text{GMA}} - \delta_{\text{toluene}}| = 1.08$. Valores menores a 1.5 corresponden a un “buen disolvente” [Apartado 1.9 “Teoría de solubilidad de Hansen”]; por lo tal, el monómero es miscible en el tolueno y a su vez éste se difunde a través del PTFE.

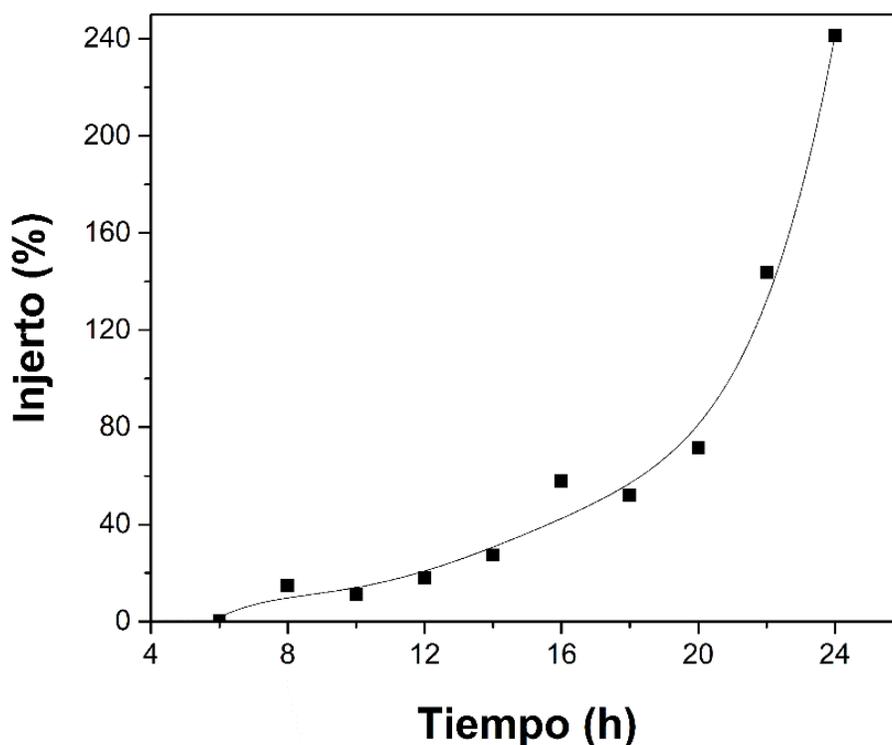
Aunado a lo anterior, $Ra_{\text{PTFE-tolueno}} = 3.88$, $Ra_{\text{PTFE-GMA}} = 7.00$, $Ra_{\text{GMA-tolueno}} = 8.70$; así que se fomenta el hinchamiento del PTFE y la reacción de polimerización, por sobre la homopolimerización del GMA. Con lo anterior, se confirma que es viable el injerto utilizando tolueno.

Adicionalmente, para la Tabla 6 del Anexo A se calculó $|\delta - \delta_s|$ y Ra para 85 disolventes. Los disolventes polares próticos, como el agua, y los no polares, como el hexano, presentan distancia de separación $Ra_{\text{GMA-disolvente}}$ superior a 10, a causa de la divergencia en la capacidad de interacciones polares y formación de enlaces de hidrógeno respecto al monómero. Esta inmiscibilidad afecta el transporte de GMA hacia el PTFE. Dicha información se confirma con estudios anteriores sobre solubilidad de homopolímeros y copolímeros con GMA [67].

De lo anterior, considerando el valor $|\delta_{\text{PTFE}} - \delta_{\text{disolvente}}| < 1.5$ y eludiendo los disolventes indeseables para la selección de disolventes verdes [68], se esperaría que, junto con el tolueno, el xileno presente alta capacidad de compatibilidad tanto con el GMA como con el PTFE, siendo $|\delta_{\text{PTFE}} - \delta_{\text{xileno}}| = 1.25$, $|\delta_{\text{GMA}} - \delta_{\text{xileno}}| = 1.35$, $Ra_{\text{PTFE-xileno}} = 2.93$ y $Ra_{\text{GMA-xileno}} = 8.35$.

4.1.2 Efecto del tiempo de reacción

Con base en la revisión bibliográfica, resultados de injerto en PTFE por el método de preirradiación oxidativa se reportan para periodos de seis a 30 horas [69]. La Gráfica 2 muestra que, en el experimento realizado, un injerto notorio comienza a presentarse a partir de las 8 horas de reacción y continua con un comportamiento exponencial conforme avanza el tiempo. El aumento en el porcentaje de injerto es debido al incremento en el rompimiento de enlaces O-O y O-H por acción de la temperatura a la que se somete la reacción, permitiendo la formación de un mayor número de radicales que interactúan con el GMA. A su vez, este aumento de radicales exagera la homopolimerización, la cual se vio reflejada en los experimentos con 22 y 24 horas de reacción.



Gráfica 2. Porcentaje de injerto de GMA en PTFE en función del tiempo de reacción. $C_{\text{GMA/tolueno}} = 50\% \text{ v/v}$, $D = 15 \text{ kGy}$ y $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

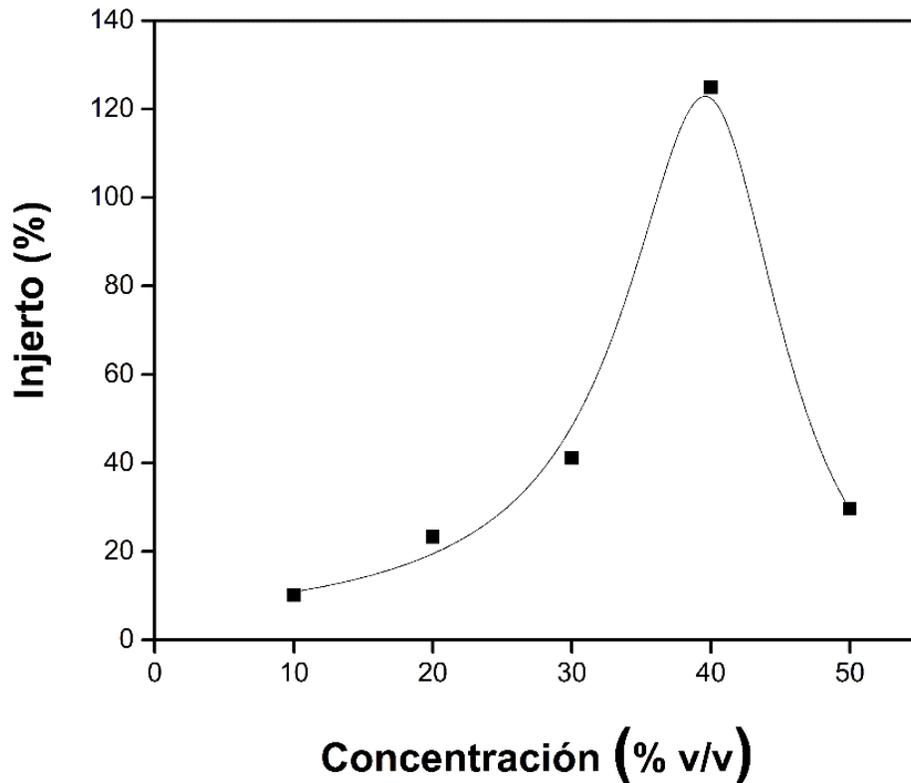
4.1.3 Efecto de la concentración

La Gráfica 3 expone el comportamiento del grado de injerto con respecto a la concentración GMA/tolueno para el intervalo de 10 a 50 % (v/v). A medida que aumenta la cantidad de GMA presente en el medio, incrementa el porcentaje de injerto, puesto que es mayor la probabilidad de contacto entre el monómero y los sitios activos de las láminas.

Por su parte, a partir de la concentración al 40 % (v/v), se formaron altas cantidades de homopolímero PGMA alrededor de las películas; por consiguiente, previo a calcular su masa final, éstas tuvieron que ser sumergidas en un disolvente polar (metanol) con agitación constante, durante 48 horas y realizando cuatro cambios de disolvente, con la finalidad de remover el homopolímero PGMA.

De lo anterior, al 40 % (v/v), a pesar de haber obtenido un alto porcentaje de injerto (124.9%), la matriz se vio deformada, tal como se muestra en la Figura 24, llevando a la ruptura de las láminas. Por su parte, la concentración al 50 % (v/v) aminoró el

injerto a 29.7%; esto se atribuye a que, conforme al avance de la reacción, al formarse múltiples sitios activos, incrementó aceleradamente la cantidad de las cadenas poliméricas, aumentando la viscosidad del medio y disminuyendo la movilidad de las cadenas, en consecuencia sería más sencillo que los radicales de monómero se encontraran y polimerizaran.



Gráfica 3. Porcentaje de injerto de GMA en PTFE en función de la concentración de GMA. D = 30 kGy, T = 60 °C y t = 16 h.

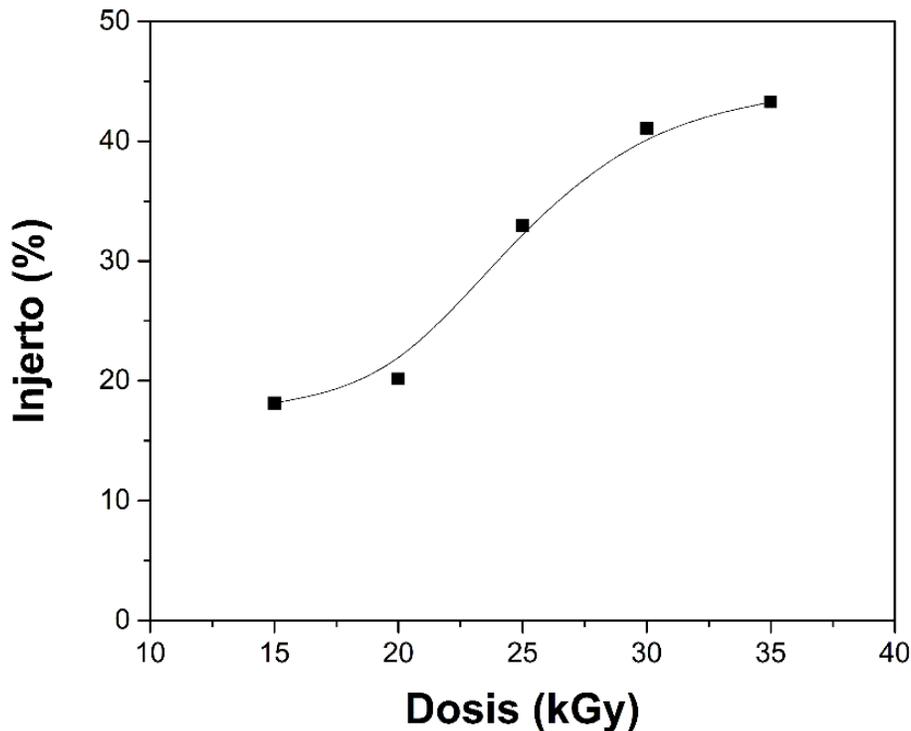


Figura 24. Deformación en matriz modificada con C_{GMA} 40% v/v.

4.1.4 Efecto de la dosis

La Gráfica 4 presenta el comportamiento en el porcentaje de injerto para un intervalo de dosis de 15 a 35 kGy. En ella, se observa cómo el injerto incrementa a medida que lo hace la dosis, puesto que, al aumentar la exposición de las películas a la radiación gamma, se genera un mayor número de sitios activos. En esta gráfica destaca que aún con la menor dosis usada el injerto es considerable, de 18.14%, además se aprecia una tendencia lineal para el intervalo de 15 a 35 kGy, finalizando con un valor máximo de injerto igual a 43.28%.

Por otra parte, como se muestra en la Figura 25, se encontró que a dosis de 40 y 50 kGy, las láminas pierden resistencia mecánica volviéndose quebradizas y dificultando su manejo.



Gráfica 4. Porcentaje de injerto de GMA en PTFE en función de la dosis de irradiación. $C_{\text{GMA/tolueno}} = 30\% \text{ v/v}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $t = 16 \text{ h}$.



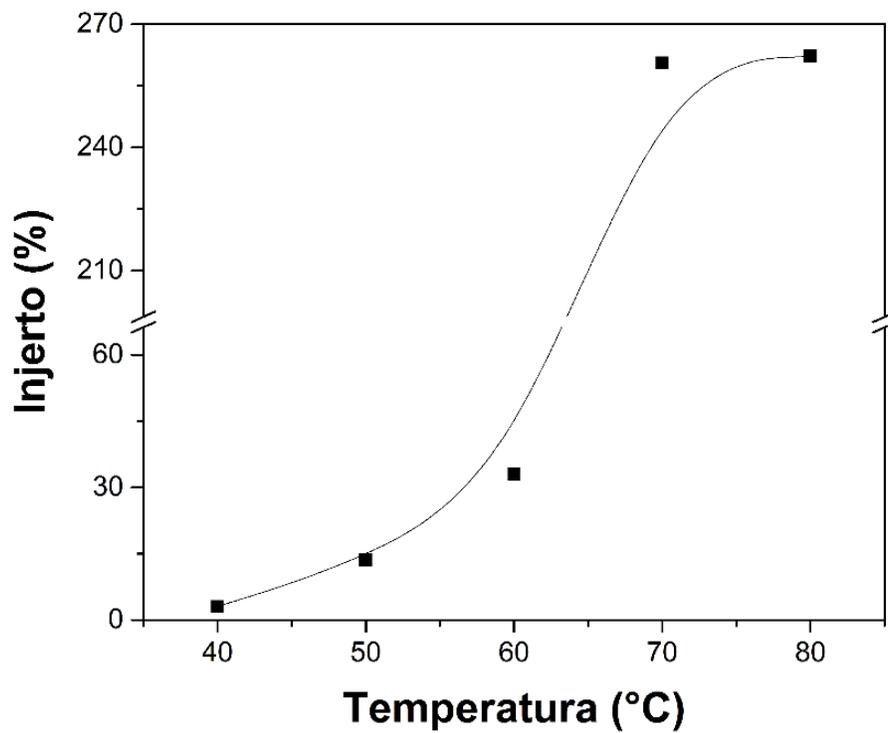
Figura 25. Degradación de láminas de PTFE a dosis de 50 kGy (arriba) y 40 kGy (abajo).

4.1.5 Efecto de la temperatura

El estudio se realizó utilizando baños a temperatura constante dentro del intervalo de 40 a 80 °C. Como se muestra en la Gráfica 5, se tiene una línea exponencial donde a medida que aumenta la temperatura también lo hacen los porcentajes de injerto, porque se promueve el movimiento de las moléculas, incitando la difusión del monómero e incrementando la velocidad de descomposición de los peróxidos a través de la ruptura homolítica de un mayor número de enlaces O-O y O-H.

Se obtuvieron resultados positivos al utilizar las temperaturas de 50 y 60 °C, donde las matrices se pudieron manipular fácilmente y el porcentaje de injerto fue de 13.54 y 32.98%, respectivamente.

Por debajo de los 40 °C, la energía de activación es insuficiente para dar inicio a la reacción, por lo que no se consigue injertar. En este estudio, el injerto obtenido a 40 °C, con dosis de 25 kGy y 16 horas de reacción, fue de 3.07%. En contraste, para las temperaturas de 70 y 80 °C, la formación de homopolímero PGMA es abundante (Figura 26), lo cual se atribuye a un exceso de sitios activos, tal como ocurrió en el análisis sobre el efecto de la concentración.



Gráfica 5. Porcentaje de injerto de GMA en PTFE en función de la temperatura.

$C_{\text{GMA/tolueno}} = 30\% \text{ v/v}$, $D = 25 \text{ kGy}$, y $t = 16 \text{ h}$.

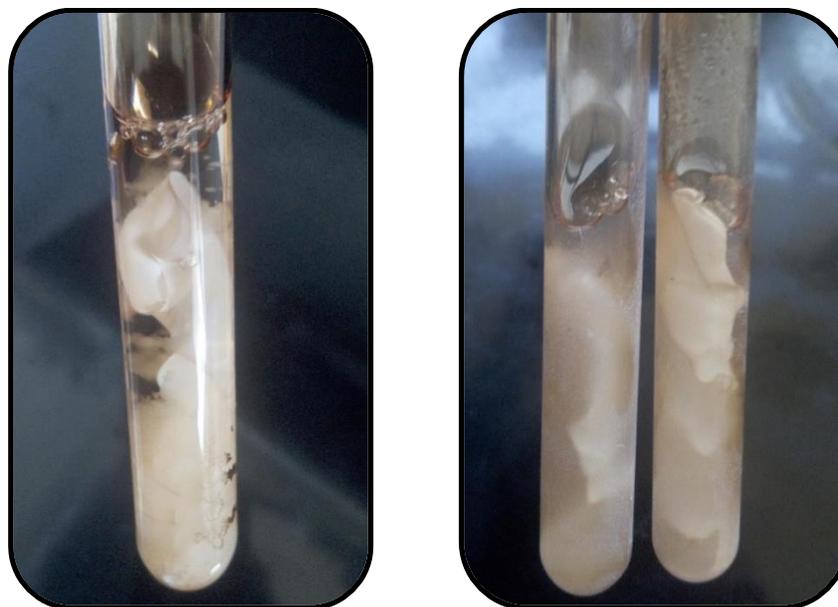


Figura 26. Formación de homopolímero PGMA con baño de temperatura a 70 °C (izquierda) y 80 °C (derecha).

4.2 Mecanismo de reacción

A pesar del impedimento estérico por parte del flúor alrededor de la cadena principal del PTFE, que dificulta la interacción de otras moléculas con el carbono, mediante radiación predomina la escisión del enlace C-C por ser más baja su energía de disociación (370-420 kJ/mol respecto a 480-520 kJ/mol para C-F) [70], ya que el flúor siendo altamente electro-atractor tiende a permanecer inamovible.

Por lo anterior, con el método de preirradiación es poco probable la presencia de iones flúor que se combinen liberándose gas flúor (F_2), de modo que el mecanismo comúnmente sigue una terminación por combinación, en lugar de una por desproporción [70]. No obstante, a continuación se presentan tanto el mecanismo de reacción por rompimiento del enlace C-C (Figura 27) como por el del C-F (Figura 28).

Como se estableció anteriormente, la película de PTFE se irradió mientras se encontraba en contacto con el aire. Debido a que este polímero sólo se compone de átomos de Carbono y de Flúor, para la etapa de iniciación, al interactuar con el oxígeno en el aire, solo se forman peróxidos, y no hidroperóxidos [71]; de estos últimos se estima que solo podrían presentarse trazas al tener agua en fase gas en el ambiente. Estudios previos de injerto en PTFE han realizado defluorinación con hidrogenación para incorporar átomos de hidrógeno a la cadena y después generar hidroperóxidos [72].

4.2.1 Mecanismo con iniciación por ruptura del enlace C-C

En la Figura 27 se muestra que la radiación propicia el rompimiento homolítico en la cadena principal (2). El radical se combina con O_2 del ambiente (3) y después los radicales alcoxi se unen entre sí (4), ya sea con otro radical con el mismo tipo de cadena, con un radical del oxígeno, o con radical de carbono.

Posteriormente, al aumentar la temperatura del medio, se disocian los peróxidos creados (5), obteniendo nuevamente radicales, que reaccionan con el monómero a través de la parte vinílica (6), colocando al electrón desapareado en el carbono alfa (7).

4.2.1 Mecanismo con iniciación por ruptura del enlace C-F

La reacción por rompimiento homolítico de C-F seguiría una ruta similar a la de ruptura C-C, formando peróxidos entre cadenas de teflón (4) y separándose por incremento en la temperatura (5) para enlazarse con GMA tras la ruptura del doble enlace de éste (6). La terminación, será por combinación con radicales de GMA.

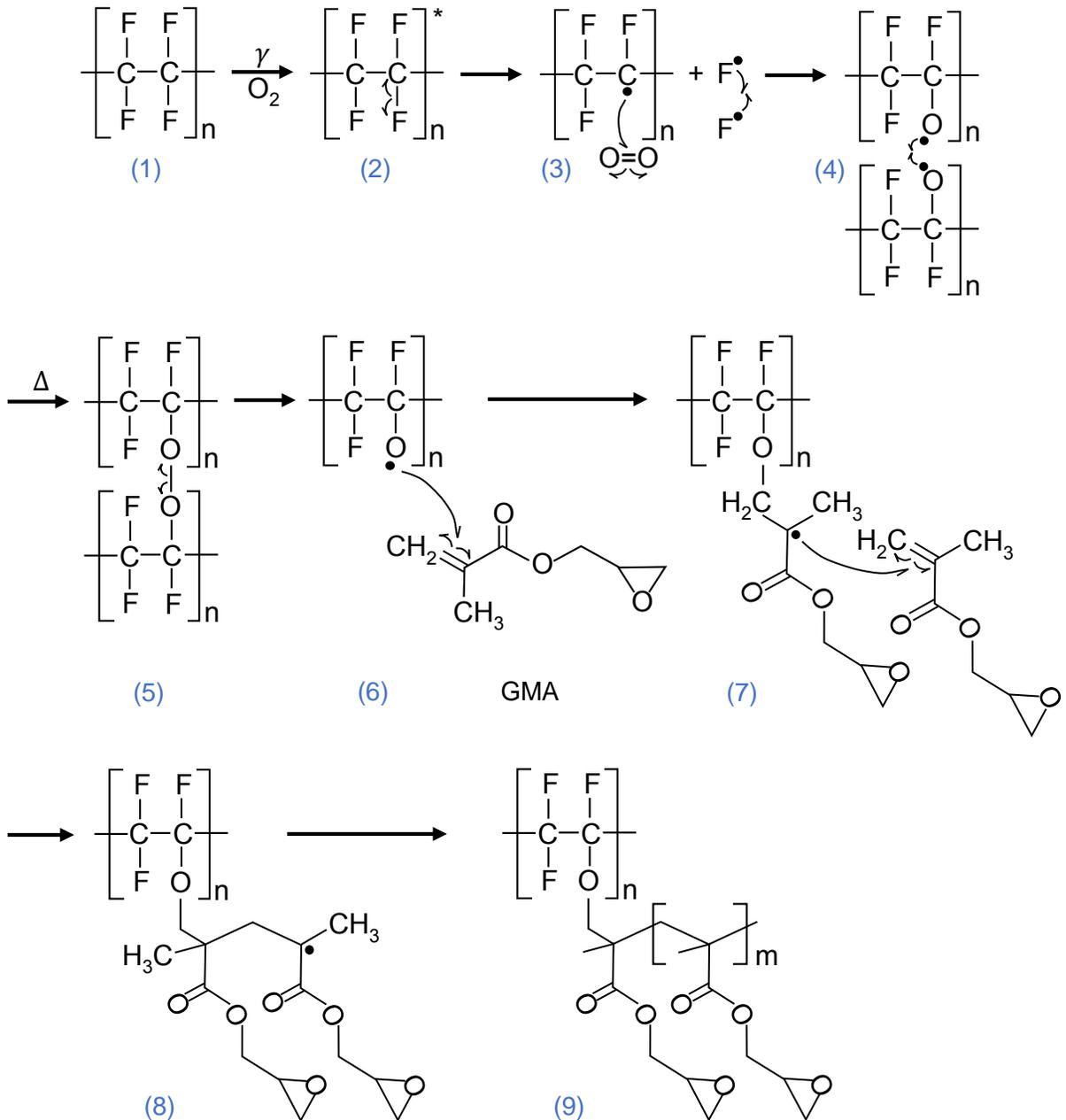


Figura 28. Mecanismo de reacción, por ruptura de C-F, para la formación del copolímero PTFE-g-GMA.

4.3 Caracterización

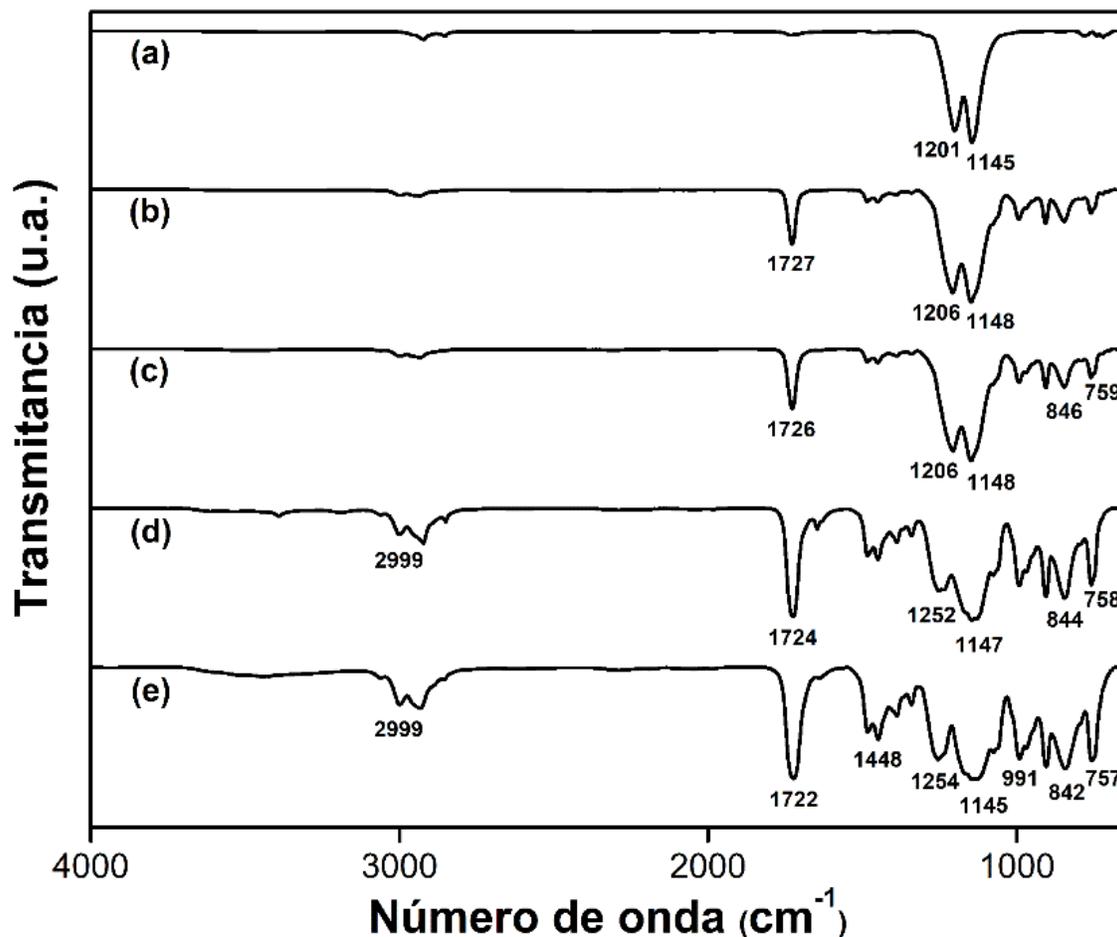
Las siguientes pruebas de caracterización permiten comparar las cualidades de las láminas funcionalizadas contra las características del polímero PTFE sin modificar y del homopolímero PGMA que se aisló del medio de reacción. Esto con la finalidad de verificar que se llevó a cabo el injerto.

Se eligieron tres láminas con distintos porcentajes de injerto PTFE-*g*-GMA: 11%, 26% y 71%, concluyendo que a menor porcentaje se tendría un comportamiento más cercano al del PTFE y a mayor injerto uno cercano al del PGMA.

4.3.1 Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)

Dentro de los espectros de la Gráfica 6, en $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ se encuentra el estiramiento del enlace C-H, presente para el PGMA y para el injerto de 71%. En la banda de absorción cerca de 1720 cm^{-1} se tiene el alargamiento del grupo carbonilo C=O, cuya aparición destaca en las tres láminas injertadas. En 1446 cm^{-1} se asocia la vibración del enlace carbono-hidrógeno del grupo alquilo-CH₂. La banda en 1254 cm^{-1} corresponde al anillo epóxico del PGMA. El intervalo de 1145 a 842 cm^{-1} coincide con el estiramiento asimétrico y simétrico, en dicho orden, del enlace C-O-C; existiendo para el mismo enlace una flexión en 757 cm^{-1} . Finalmente, el PTFE solo muestra vibraciones asociadas al enlace C-F en 1201 y 1145 cm^{-1} .

Para las tres láminas PTFE-*g*-GMA se distinguen en el espectro las señales correspondientes a los modos de vibración del polímero y del monómero, por consiguiente se demuestra que la matriz fue funcionalizada al incorporar los grupos funcionales del monómero.



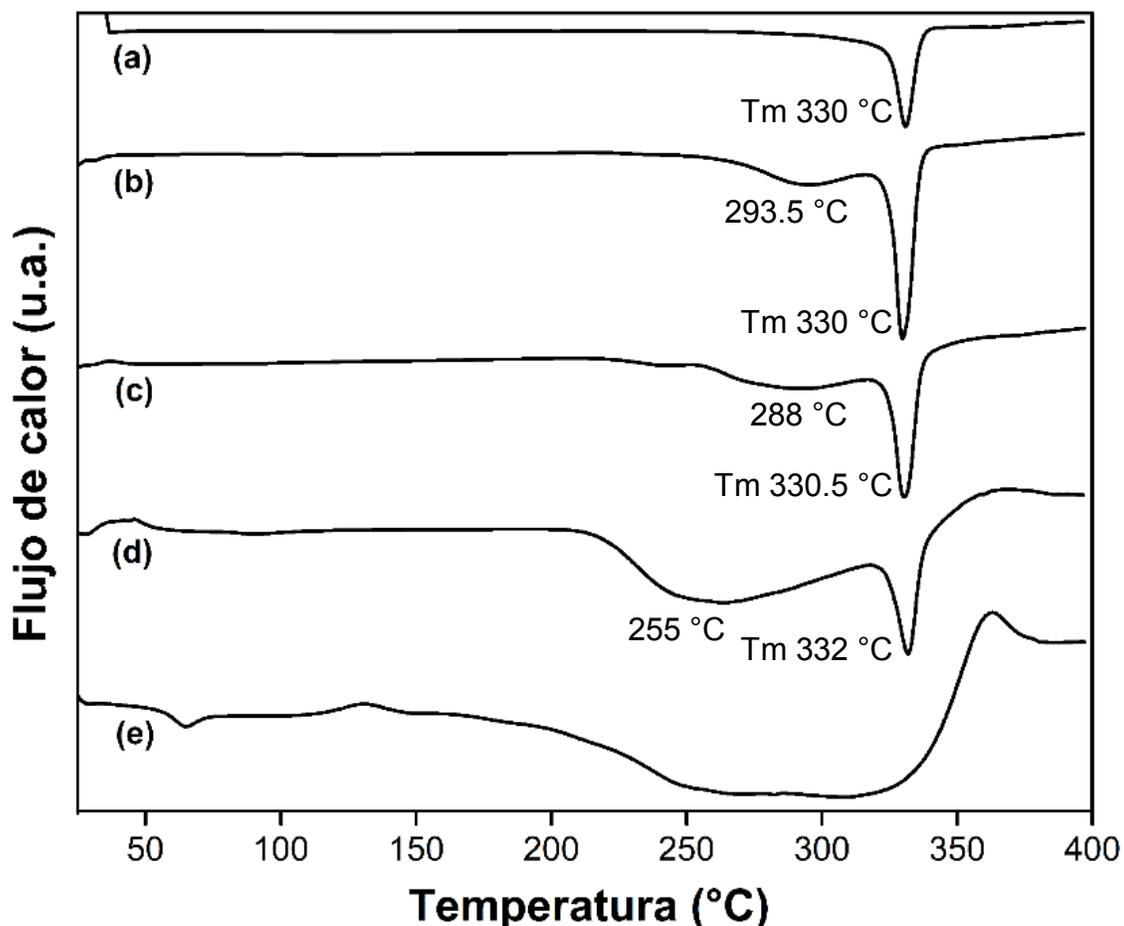
Gráfica 6. Espectros FTIR-ATR. (a) PTFE, (b) PTFE-*g*-GMA_{11%}, (c) PTFE-*g*-GMA_{26%}, (d) PTFE-*g*-GMA_{71%} y (e) PGMA.

4.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las muestras presentadas en la Gráfica 7 se evaluaron en el intervalo entre la temperatura ambiente y 400 °C, con una tasa en el aumento de temperatura de 10 °C/min.

El homopolímero PGMA presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) a 65 °C, similar a la reportada por la empresa “Dow” de 61 °C; además, el intervalo de 200 a 350 °C se atribuye a la descomposición térmica del material. Por su parte, el PTFE muestra una transición térmica a 330 °C, correspondiente a su temperatura de fusión (T_m) reportada en la literatura a 327 °C.

Para las tres láminas (PTFE-*g*-GMA: 11%, 26% y 71%) se demuestra la presencia del injerto al haber obtenido temperaturas de transición vítrea dentro del intervalo descrito para el PGMA. Por otro lado, la presencia de GMA no afecta la temperatura de fusión del PTFE, puesto que aún con un injerto del 71%, la temperatura es semejante a 330 °C, indicando que el injerto se restringió a la superficie del material. Más aún, al presentar ambas transiciones, los injertos adquieren el comportamiento de un polímero semicristalino.



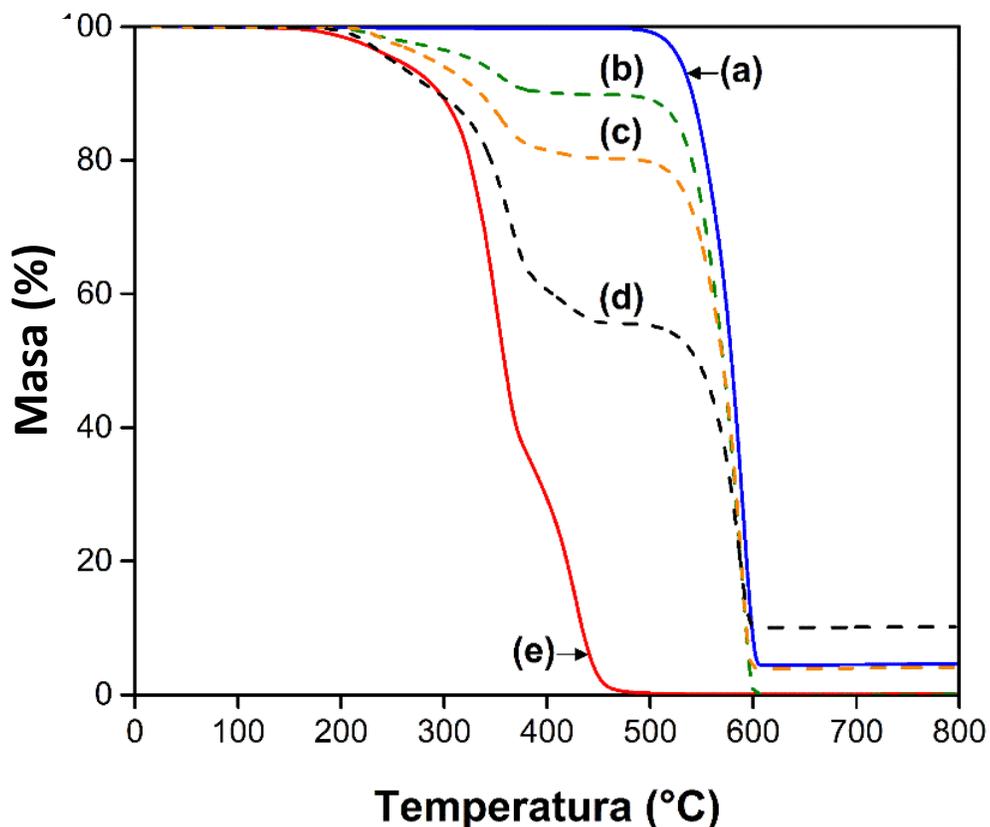
Gráfica 7. Termogramas de DSC. Flujo de calor en función de la temperatura. (a) PTFE, (b) PTFE-*g*-GMA_{11%}, (c) PTFE-*g*-GMA_{26%}, (d) PTFE-*g*-GMA_{71%} y (e) PGMA.

4.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El homopolímero PGMA pierde el 10% de su masa a 296 °C, en comparación con el PTFE que pierde el 10% a 541 °C (Gráfica 8). Esta estabilidad térmica del PTFE, mayor a la del PGMA, es causada por la estabilidad de los enlaces C-F.

La película de PTFE presenta una sola temperatura de descomposición (T_d) a 579 °C. En contraste, el homopolímero PGMA exhibe dos etapas de descomposición; la primera en 254 °C cuando la pérdida en masa es cercana al 5% y la segunda en 372 °C cuando la pérdida es de 60%; la primera descomposición se atribuye a la degradación o radiólisis del compuesto, seguido por la descomposición del éster junto con la escisión de cadenas principales.

En cuanto a los injertos PTFE-*g*-GMA, existe una tendencia donde a mayor cantidad de injerto menor será la temperatura de descomposición, así que la presencia de GMA afecta la estabilidad térmica de las películas PTFE-*g*-GMA, pero ésta continúa siendo mejor a la del homopolímero PGMA. En la Tabla 4 se registra que el injerto al 71% pierde la décima parte de su masa a una temperatura similar a la del homopolímero PGMA. En cambio, conforme se aminora el grado de injerto, también lo hace la temperatura, mostrando un comportamiento parecido al del PTFE.



Gráfica 8. Termograma de TGA. Porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura. (a) PTFE, (b) PTFE-*g*-GMA_{11%}, (c) PTFE-*g*-GMA_{26%}, (d) PTFE-*g*-GMA_{71%} y (e) PGMA.

Tabla 4. Resultados de temperatura para pérdida del 10% de masa.*

Muestra	Temperatura (°C)
PTFE	540.7
PTFE- <i>g</i> -GMA _{11%}	414.9
PTFE- <i>g</i> -GMA _{26%}	335.2
PTFE- <i>g</i> -GMA _{71%}	294.4
PGMA	295.9

* Datos obtenidos mediante la técnica de TGA, donde:

PTFE = poli(tetrafluoroetileno)

PTFE-*g*-GMA = poli(tetrafluoroetileno) *grafted* metacrilato de glicidilo

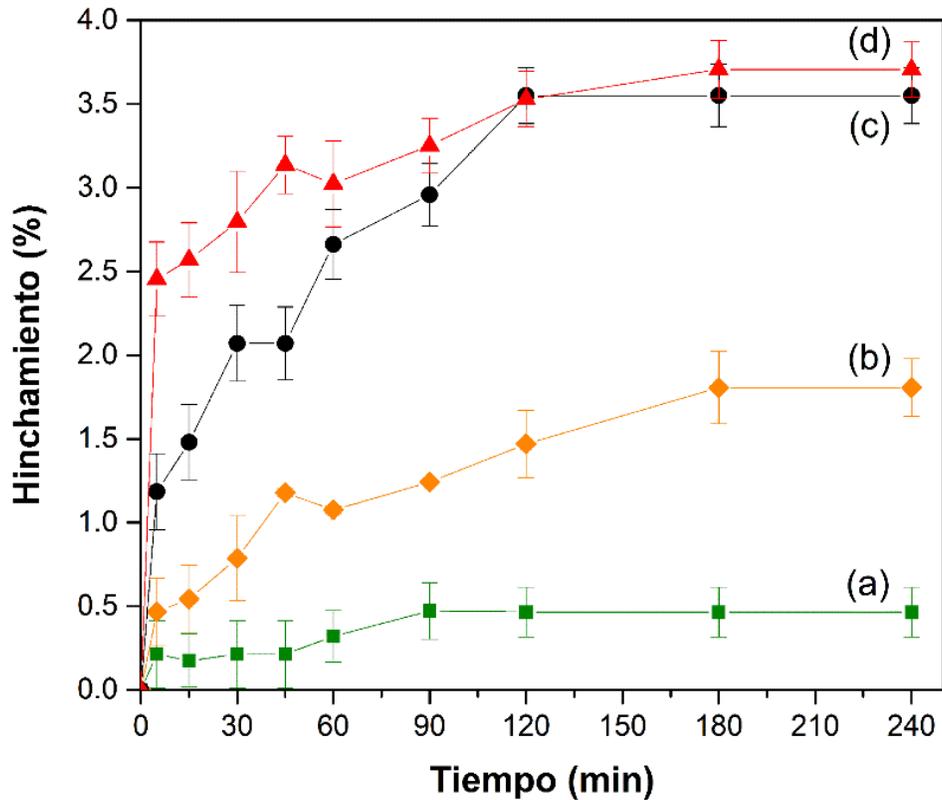
PGMA = poli(metacrilato de glicidilo)

4.3.4 Hinchamiento límite

El homopolímero PGMA y los copolímeros PTFE-*g*-GMA fueron sumergidos a temperatura ambiente en agua destilada. En ambos casos se observa un aumento en su volumen hasta alcanzar el equilibrio en un valor máximo de hinchamiento, donde se agotó su capacidad de absorción de agua.

En la Gráfica 9 se observa que el porcentaje de hinchamiento sube a medida que incrementa la cantidad de GMA injertado, debido a que la matriz de PTFE es hidrofóbica y al modificarla disminuye su repulsión al agua. La muestra PTFE-*g*-GMA_{11%} aumenta mínimamente de volumen y conserva una tendencia lineal en el transcurso del tiempo, mientras que, para los injertos de 26% y 71%, el cambio es notorio, absorbiendo la mayor parte del agua durante las primeras dos horas de inmersión y alcanzando el equilibrio a 180 minutos.

Aunque, de manera general, se obtuvieron bajos porcentajes de hinchamiento, la película con el mayor injerto, PTFE-*g*-GMA_{71%}, alcanza un hinchamiento límite de 3.55%, cercano al del PGMA, que es de 3.74%.



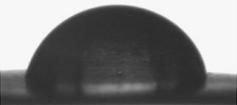
Gráfica 9. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de inmersión en agua destilada. (a) PTFE-*g*-GMA_{11%}, (b) PTFE-*g*-GMA_{26%}, (c) PTFE-*g*-GMA_{71%} y (d) PGMA.

4.3.5 Ángulo de contacto

El experimento se efectuó para los copolímeros PTFE-*g*-GMA con porcentajes de injerto de 26% y 71%, comparándolos con PTFE como testigo. Como se menciona en el apartado 1.10.3 “Propiedades”, el ángulo de contacto reportado para el PTFE es de 110°, además su energía superficial es de 19 dyn/cm, por lo que se cataloga como un material hidrofóbico. Como se observa en la Tabla 5, lo descrito anteriormente se corrobora al haber obtenido mediciones de ~102° y ~103° para el ángulo de contacto entre la gota y el PTFE testigo. Por su parte, el injerto de 26% presentó ángulos de contacto cercanos a 90°, lo que indica un decremento en la hidrofobicidad de la lámina, comparada con el PTFE testigo. En adición, el injerto de 71%, con ángulos de contacto de aproximadamente 70°, se puede considerar hidrofílico.

El estudio realizado para distintos tiempos de contacto muestra como el ángulo del PTFE no se reduce con el transcurso del tiempo. Por el contrario, para el percentil 26, la diferencia entre el valor promedio al tiempo cero y al tiempo final (a 10 min) es de 11.5°; mientras que para el percentil 71, es de 12.9°. Con ello se concluye que las láminas modificadas de PTFE no conservan un carácter hidrofóbico, sino que se humectan con el paso del tiempo.

Tabla 5. Resultados de ángulo de contacto para láminas funcionalizadas PTFE-*g*-GMA al 26% y 71%, y PTFE testigo, al utilizar un analizador de forma de gota.

Injerto	0 min	1 min	5 min	10 min
PTFE- <i>g</i> -GMA 71%	 74.6° ± 1.9°	 72.3° ± 2.8°	 68.2° ± 3.9°	 61.5° ± 2.7°
PTFE- <i>g</i> -GMA 26%	 88.5° ± 2.2°	 87.2° ± 3.0°	 85.3° ± 2.4°	 77.0° ± 1.3°
PTFE	 103.2° ± 0.4°	 102.8° ± 1.1°	 103.4° ± 0.3°	-----

5 CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar el copolímero de injerto PTFE-*g*-GMA mediante pre-irradiación oxidativa utilizando una fuente de radiación gamma con ^{60}Co . El análisis DSC indicó que la funcionalización de la matriz polimérica fue superficial, debido a que injertos con 11%, 26% y 71% de GMA continuaron mostrando una temperatura de fusión (T_m) cercana a 330 °C, que es la correspondiente al poli(tetrafluoroetileno) sin modificar.
- El disolvente tolueno es el más apropiado para llevar a cabo la reacción, porque presenta afinidad tanto al monómero como al polímero; por lo tanto, hincha al PTFE y difunde el monómero hacia la película. En adición, se propone que el disolvente xileno igualmente podría presentar altos porcentajes de injerto.
- Tiempos de reacción superiores a 20 horas, concentración del monómero de 40% v/v o más y temperatura de la reacción mayor o igual a 70 °C propician la formación de homopolímero PGMA; por otro lado, a partir de dosis de irradiación de 40 kGy las películas se degradan impidiendo su manipulación.
- Las condiciones de reacción óptimas para producir el injerto son concentración de GMA en tolueno igual a 30% v/v, dosis de irradiación de 25 kGy, tiempo de reacción de 16 horas y temperatura de 60 °C. Con ellas el porcentaje de injerto obtenido fue de 33%.
- Todos los estudios de caracterización confirmaron la presencia de GMA en las matrices. En la FTIR-ATR de los injertos aparece definida la banda a 1720 cm^{-1} del grupo C=O, que permite a la matriz establecer puentes de hidrógeno. En el TGA se observa que los injertos presentan estabilidad térmica intermedia entre la del monómero y la del PTFE.
- Las pruebas de hinchamiento límite y ángulo de contacto demostraron hidrofiliidad en el compuesto, cuyo ángulo para injertos de 26% y 71% es menor a 90°. En consecuencia, el injerto puede humectarse y ser desarrollado como polímero estímulo-sensible.
- El injerto PTFE-*g*-GMA puede ser considerado a futuro para aplicaciones en la carga y liberación de fármacos.

6 REFERENCIAS

1. Fried, J. R. (2014). *Polymer Science and Technology* (3a ed.). Pearson Education, Inc.
2. Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization* (4a ed.). John Wiley & Sons.
3. Peng, X., Dong, K., Wu, Z., Wang, J. & Wang, Z. (2021). A review on emerging biodegradable polymers for environmentally benign transient electronic skins. *J Mater Sci*, 56, 16765–16789. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06323-0>
4. Hiemenz, P. & Lodge, T. P. (2007). *Polymer Chemistry* (2a ed.). CRC Press.
5. Serrano Ramos, F. L., Mendizábal Mijares, E. & Ortega Gudiño, P. (2015). *Introducción a la ciencia de los polímeros*. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías.
6. Corti, M., Calleri, E., Perteghella, S., Ferrara, A., Tamma, R., Milanese, C., Mandracchia, D., Brusotti, G., Torre, M.L., Ribatti, D., Auricchio, F., Massolini, G. & Tripodo, G. (2019). Polyacrylate/polyacrylate-PEG biomaterials obtained by high internal phase emulsions (HIPEs) with tailorable drug release and effective mechanical and biological properties. *Materials Science and Engineering: C*, 105, 110060. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110060>
7. Hara, M. (2016). Polymer Morphology and Deformation Behavior. En Q. Guo (Ed.), *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing* (pp. 353-365). John Wiley & Sons, Inc.
8. Carraher, C. E. (2014). *Carraher's Polymer Chemistry* (9a ed.). CRC Press.
9. Shrivastava, A. (2018). *Introduction to Plastics Engineering*. Elsevier Inc.
10. Camacho-Cruz, L. A., Velazco-Medel, M. A. & Bucio, E. (2020) Chapter 9 – Aqueous polymerizations. En Inamuddin, R. Boddula & A. M. Asiri (Eds.), *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Organic Synthesis in Water and Supercritical Water*, 275-318. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819542-0.00009-9>
11. Lovell, P. A., & Schork, F. J. (2020). Fundamentals of emulsion polymerization. *Biomacromolecules*, 21(11), 4396-4441.

12. Garra, P., Dietlin, C., Morlet-Savary, F., Dumur, F., Gimes, D., Fouassier, J.P. & Lalevée, J. (2019). Redox two-component initiated free radical and cationic polymerizations: Concepts, reactions and applications. *Progress in Polymer Science*, 94, 33-56. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.04.003>
13. Ghobashy, M. M. (2018). Ionizing Radiation-Induced Polymerization. En B. Djezzar (Ed.), *Ionizing Radiation Effects and Applications*. Intechopen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.73234>
14. Brighenti, R., & Cosma, M. P. (2020). Swelling mechanism in smart polymers responsive to mechano-chemical stimuli. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 143, 104011.
15. Peponi, L., Arrieta, M. P., Mujica-Garcia, A., & López, D. (2017). Smart polymers. In *Modification of polymer properties* (pp. 131-154). William Andrew Publishing.
16. Meléndez-Ortiz, H. I., Varca, G. H., Zavala-Lagunes, E., & Bucio, E. (2016). State of the art of smart polymers: From fundamentals to final applications. *Polymer Science: Research Advances, Practical Applications and Educational Aspects; Formatex Research Center: Badajoz, Spain*, 476-487
17. Jaganathan, S. K., Balaji, A., Vellayappan, M. V., Subramanian, A. P., John, A. A., Asokan, M. K., & Supriyanto, E. (2015). Radiation-induced surface modification of polymers for biomaterial application. *Journal of Materials Science*, 50, 2007-2018.
18. Roman, M. J., Tian, F., Decker, E. A., & Goddard, J. M. (2014). Iron chelating polypropylene films: Manipulating photoinitiated graft polymerization to tailor chelating activity. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(4).
19. Hansson, S., Trouillet, V., Tischer, T., Goldmann, A. S., Carlmark, A., Barner-Kowollik, C., & Malmström, E. (2013). Grafting efficiency of synthetic polymers onto biomaterials: A comparative study of grafting-from versus grafting-to. *Biomacromolecules*, 14(1), 64-74.
20. Sangermano, M., & Razza, N. (2019). Light induced grafting-from strategies as powerful tool for surface modification. *Express Polymer Letters*, 13(2), 135.

21. Asai, M., Zhao, D., & Kumar, S. K. (2017). Role of grafting mechanism on the polymer coverage and self-assembly of hairy nanoparticles. *ACS nano*, 11(7), 7028-7035.
22. Pino-Ramos, V. H., Ramos-Ballesteros, A., López-Saucedo, F., López-Barrigüete, J. E., Varca, G. H., & Bucio, E. (2017). Radiation grafting for the functionalization and development of smart polymeric materials. *Applications of Radiation Chemistry in the Fields of Industry, Biotechnology and Environment*, 67-94. https://doi.org/10.1007/978-3-319-54145-7_3
23. Bhayo, A. M., Yang, Y., & He, X. (2022). Polymer brushes: Synthesis, characterization, properties and applications. *Progress in Materials Science*, 101000
24. Velazco, M. (2021). *Modificación de matrices poliméricas mediante rayos y para la inmovilización de agentes antimicrobianos*. [Tesis de doctorado, UNAM]. Repositorio Institucional – UNAM.
25. L'Annunziata, M. F. (2016). *Radioactivity: Introduction and History, From the Quantum to Quarks* (2a ed.). Elsevier Inc.
26. Ashfaq, A., Clochard, M.-C., Coqueret, X., Dispenza, C., Driscoll, M. S., Ulański, P. & Al-Sheikhly, M. (2020). Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation. *Polymers*, 12(12), 2877. <https://doi.org/10.3390/polym12122877>
27. Ferry, M., Ngono-Ravache, Y., Aymes-Chodur, C., Clochard, M. C., Coqueret, X., Cortella, L., Pellizzi, E., Rouif, S. & Esnouf, S. (2016). Ionizing Radiation Effects in Polymers. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02095-6>
28. Choppin, G. R., Rydberg, J., Liljenzin, J-O. & Ekberg, C. (2013). *Radiochemistry & Nuclear Chemistry*. (4a ed.). Elsevier Inc.
29. Poston, J. W. (2003). Dosimetry. En R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. (3a ed., pp. 603-650). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00185-X>
30. Meléndez-Ortiz, & Bucio, E. (2015). Synthesis, Characterization, and Uses of Novel-Architecture Copolymers through Gamma Radiation Technique. En A. Tiwari, *Advanced Functional Materials* (pp. 433-458). Wiley.

31. Ramos-Ballesteros, A., Pino-Ramos, V., López-Saucedo, F., Flores-Rojas, G. & Bucio, E. (2020). γ -Rays and Ions Irradiation. En J., Pinson & D., Thiry, *Surface Modification of Polymers. Methods and Applications* (pp. 185-205). Wiley-VCH.
32. Walo, M. (2017). Radiation-induced grafting. En Y. Sun & A. G. Chmielewski (Eds.), *Applications of ionizing radiation in materials processing* (Vol. 1, pp. 193-210). Institute of Nuclear Chemistry and Technology.
33. Sienkiewicz, A., Krasucka, P., Charnas, B. *et al.* Swelling effects in cross-linked polymers by thermogravimetry. *J Therm Anal Calorim* **130**, 85–93 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6131-9>
34. Chen, Y., Liu, Y. F., Tan, H. M., & Jiang, J. X. (2009). Synthesis and characterization of a novel superabsorbent polymer of N, O-carboxymethyl chitosan graft copolymerized with vinyl monomers. *Carbohydrate Polymers*, *75*(2), 287-292.
35. Tamizifar, M., & Sun, G. (2017). Control of surface radical graft polymerization on polyester fibers by using Hansen solubility parameters as a measurement of the affinity of chemicals to materials. *RSC advances*, *7*(22), 13299-13303.
36. Costa, L. C., Monteiro, R. C., Castro, H., Ribeiro, T. S., Oliveira, M. A., Torquato, E. C., ... & Marques, M. R. (2020). Glycidyl methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate copolymers with varied pore structures prepared with different reaction parameters. *Materials Research*, *23*.
37. Díaz de los Ríos, M., & Hernández Ramos, E. (2020). Determination of the Hansen solubility parameters and the Hansen sphere radius with the aid of the solver add-in of Microsoft Excel. *SN Applied Sciences*, *2*, 1-7.
38. Deng, F., Luo, X. B., Ding, L., & Luo, S. L. (2019). Application of nanomaterials and nanotechnology in the reutilization of metal ion from wastewater. In *Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization* (pp. 149-178). Elsevier.
39. Prevot, V., & Bourgeat-Lami, E. (2020). Recent advances in layered double hydroxide/polymer latex nanocomposites: from assembly to in situ formation. *Layered double hydroxide polymer nanocomposites*, 461-495.

40. Lobry, E., Lasuye, T., Gourdon, C., & Xuereb, C. (2015). Liquid-liquid dispersion in a continuous oscillatory baffled reactor-Application to suspension polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 259, 505-518.
41. Rodríguez-Pizano, J., Granados-Rivera, L., Hernández-Escoto, H., & Contreras-López, D. (2019). Effect of the operating conditions on the particle size distribution by the suspension polymerization process. *ECORFAN Journal-Bolivia*, 6-10.
42. Saadat, Y., Hosseinzadeh, S., Afshar-Taromi, F., Eslami, H., & Abdolbaghi, S. (2013). Generalizing the polymerization conditions for the production of monodisperse polymeric particles via dispersion polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 291, 937-944.
43. Capek, I. (2019). *Nanocomposite structures and dispersions* (Vol. 23, pp. 208-225). Elsevier.
44. Camacho-Cruz, L. A., Velazco-Medel, M. A., & Bucio, E. (2020). Aqueous polymerizations. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science* (pp. 275-318). Elsevier.
45. Matyjaszewski, K. & Spanswick, J. (2012). Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. En K. Matyjaszewski & M. Möller, *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (Vol. 3, pp. 377-428). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00071>
46. Sciuti, V. F., Melo, C. C., Canto, L. B., & Canto, R. B. (2017). Influence of surface crystalline structures on DSC analysis of PTFE. *Materials Research*, 20, 1350-1359.
47. Calleja, G., Jourdan, A., Ameduri, B., & Habas, J. P. (2013). Where is the glass transition temperature of poly (tetrafluoroethylene)? A new approach by dynamic rheometry and mechanical tests. *European polymer journal*, 49(8), 2214-2222.
48. Hadi, M. A., Ali, M. S., Naqib, S. H., & Islam, A. K. M. A. (2013). Band Structure, Hardness, Thermodynamic and Optical Properties of Superconducting Nb₂AsC, Nb₂InC and Mo₂GaC. *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*, 2(02), 1350007.
49. Ouellette, R. J., & Rawn, J. D. (2018). *Organic chemistry: structure, mechanism, synthesis*. Academic Press.

50. Krawczyk, J., Szymczyk, K., Zdziennicka, A., & Jańczuk, B. (2013). Wettability of polymers by aqueous solution of binary surfactants mixture with regard to adhesion in polymer–solution system II. Critical surface tension of polymers wetting and work of adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *45*, 106-111.
51. Liu, J., Lu, F., Du, S., Pang, X., & Zhang, Y. (2020). Friction and wear behaviors of kevlar/polytetrafluoroethylene braided composite in oscillatory contacts. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *29*, 2605-2611.
52. Encinas, N., Pantoja, M., Torres-Remiro, M. & Martínez, M. (2011). Approaches to Poly(Tetrafluoroethylene) Adhesive Bonding. *The Journal of Adhesion*, *87*, 709-719. <https://doi.org/10.1080/00218464.2011.596778>
53. Desport, J. S., Mantione, D., Moreno, M., Sardón, H., Barandiaran, M. J., & Mecerreyes, D. (2016). Synthesis of three different galactose-based methacrylate monomers for the production of sugar-based polymers. *Carbohydrate Research*, *432*, 50-54.
54. Hosokawa, H., Shikatsu, M. & Fujimoto, T. (2014). Method for producing glycidyl methacrylate. (United States, núm. de patente: US5380884A).
55. Barakat, A., Kamoun, E. A., El-Moslami, S. H., Ghazy, M. B., & Fahmy, A. (2022). Photo-curable carboxymethylcellulose composite hydrogel as a promising biomaterial for biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *207*, 1011-1021.
56. Darvishi, A., Zohuriaan Mehr, M. J., Marandi, G. B., Kabiri, K., Bouhendi, H., & Bakhshi, H. (2013). Copolymers of glycidyl methacrylate and octadecyl acrylate: synthesis, characterization, swelling properties, and reactivity ratios. *Designed Monomers and Polymers*, *16*(1), 79-88.
57. Wade, L. (2021). *Química orgánica*. (9a ed., Vol. 1). Pearson.
58. Anderson, J. M. & Voskerician, G. (2010). The challenge of biocompatibility evaluation of biocomposites. En L. Ambrosio (Ed.), *Biomedical composites* (pp. 325-353). Woodhead Publishing Limited.
59. Ball, D. W. (2006). *Field guide to spectroscopy* (Vol. 8). Spie Press.
60. Manohar, N., Jayaramudu, J., Suchismita, S., Rajkumar, K., Reddy, A. B., Sadiku, E. R., Priti, R. & Maurya, D. J. (2017). A unique application of the second order derivative of FTIR–ATR spectra for compositional analyses of

- natural rubber and polychloroprene rubber and their blends. *Polymer Testing*, 62, 447-453. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.030>
61. Sharlanov, G. V. (2014). *The Speed of Light Postulate-Awareness of the Physical Reality*. Manuscript No: 1401.0073 [v4]. 10.13140/2.1.3338.9768
62. Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K. & Riga, A. (2009). Chapter 3 – Thermogravimetric Analysis (TGA). En J. D. Menczel & R. B. Prime (Eds.), *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc
63. Ng, H. M., Saidi, N. M., Omar, F. S., Ramesh, K., Ramesh S. & Bashir, S. (2018). Thermogravimetric Analysis of Polymers. En H. F. Mark (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (4a ed., Vol. 15). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst667>
64. Lothenbach, B., Durdzinski, P. & De Weerd, K. (2016). Chapter 5: Thermogravimetric analysis. En K. Scrivener, R. Snellings, & B. Lothenbach (Eds.), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press.
65. Alghunaim, A., Kirdponpattara, S., & Newby, B. M. Z. (2016). Techniques for determining contact angle and wettability of powders. *Powder Technology*, 287, 201-215.
66. Hansen, C. (2007). Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook. (2^a ed.) CRC Press.
67. Erol, I., Devrim, D. N., Ciftci, H., Ersoy, B., & Cigerci, I. H. (2017). Novel functional copolymers based on glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, and polymerization kinetics. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 54(7), 434-445.
68. Byrne, F. P., Jin, S., Paggiola, G., Petchey, T. H., Clark, J. H., Farmer, T. J., Hunt, A. J., McElroy, C. R., & Sherwood, J. (2016). Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. *Sustainable Chemical Processes*, 4, 1-24.
69. López-Saucedo, F., Flores-Rojas, G. G., Magariños, B., Concheiro, A., Alvarez-Lorenzo, C., & Bucio, E. (2019). Radiation grafting of poly (methyl methacrylate) and poly (vinylimidazole) onto polytetrafluoroethylene films and

silver immobilization for antimicrobial performance. *Applied Surface Science*, 473, 951-959.

70. Gubler, L. (2016). Radiation Grafted Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, (pp. 49-55). <https://doi.org/10.3929/ethz-b-000190017>
71. Gupta, B. D., & Chapiro, A. (1989). Preparation of ion-exchange membranes by grafting acrylic acid into pre-irradiated polymer films—2. Grafting into teflon-FEP. *European Polymer Journal*, 25(11), 1145-1148.
72. Cheng, C., Chung, F., Chou, P., & Huang, C. (2020). Surface modification of polytetrafluoroethylene by atmospheric pressure plasma-grafted polymerization. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 40, 1507-152

ANEXO A

Tabla 6. Diferencia entre los parámetros de solubilidad (δ) y distancia de separación entre las moléculas (R_a) para los pares PTFE-disolvente y GMA-disolvente. Ordenados en función de la diferencia de parámetros $\delta_{\text{PTFE}}-\delta_{\text{GMA}}$.

Disolventes	$\delta_{\text{PTFE}}-\delta_{\text{dis}}$	$R_{a\text{PTFE-dis}}$	$\delta_{\text{GMA}}-\delta_{\text{dis}}$	$R_{a\text{GMA-dis}}$
Acetato de Butilo	0.08	4.02	2.67	5.47
Ciclohexano	0.15	3.86	2.45	10.17
Isobutirato de isobutilo	0.23	3.41	2.83	6.19
Diisobutilcetona	0.28	2.06	2.32	5.10
Metilisobutilcetona (MIBK)	0.32	4.71	2.27	3.51
Acetato de Isoamilo	0.46	4.23	2.14	5.90
Dimetilciclohexano	0.51	2.93	3.11	9.67
Acetato de sec-Butilo	0.57	5.20	2.03	5.78
Metilo Oleato	0.59	2.28	2.01	4.85
N-Amilo Acetato	0.60	3.19	1.99	5.31
Metilciclohexano	0.62	3.03	3.22	9.73
Acetato de Butilo	0.76	3.56	1.84	4.94
Propanoato de Propilo	0.79	4.66	1.81	3.31
Metil iso-Amil Cetona (MIAK)	0.82	3.98	1.77	3.28
Éter Isopropílico	0.89	2.62	3.48	6.33
Acetato de Isopropilo	0.94	6.09	1.65	5.49
Acetato de Propilo	0.97	5.21	1.63	5.02
Propionato de Butilo	1.00	4.58	1.60	3.24
Éter Dietílico	1.16	3.77	3.76	6.75
d-Limoneno	1.17	2.19	1.43	7.08
Etilbenceno	1.21	3.96	1.38	9.48
Xileno	1.25	2.93	1.35	8.35
Heptano	1.35	4.25	3.95	10.43
Acetato de Etilo	1.50	5.23	1.09	3.67
Tolueno	1.51	3.88	1.08	8.70
Metil Propil Cetona (MPK)	1.68	5.96	0.92	1.47

Acetato de Butil Glicol	1.70	6.88	0.90	2.49
Hexano	1.75	4.64	4.35	10.61
Propilenglicol Monobutil Éter	1.76	6.65	0.84	5.68
Acetato de Dibutil Glicol	1.79	5.34	0.81	5.10
Propilenglicol Monoetil Éter	1.85	6.34	0.74	3.29
Benceno	1.86	4.96	0.74	10.18
Acetato de Metilo	2.05	6.98	0.54	2.80
Cloroformo	2.30	4.15	0.30	6.18
Metiletilcetona (MEK)	2.40	7.41	0.19	0.98
Propilenglicol Monometil Éter	2.60	7.54	0.01	5.21
Isoforona	2.79	6.60	0.20	1.64
Tetrahidrofurano (THF)	2.81	6.15	0.21	3.76
Dipropilenglicol Monometil Éter	3.07	8.16	0.47	4.89
1,4-Dioxano	3.11	6.17	0.51	7.84
Cloruro de Metileno	3.17	6.82	0.57	2.32
Benzoato de Butilo	3.26	6.04	0.67	4.94
Acetona	3.28	9.43	0.69	2.80
Éter Metílico de Dipropilenglicol	3.30	8.83	0.71	6.38
Metilisobutilcarbinol	3.33	9.17	0.74	8.59
Ciclohexanona	3.68	7.53	1.09	3.06
Éter Monobutílico de Dietilenglicol	3.78	8.89	1.18	5.16
Éter Monometílico de Propilenglicol	3.78	9.43	1.19	6.45
Éter Monobutílico de Etilenglicol	4.17	9.50	1.57	7.45
Alcohol de Diacetona	4.17	9.82	1.57	5.21
Benzoato de bencilo	4.63	8.48	2.04	8.16
Pentanol	4.65	10.50	2.05	8.35
1-Nitropropano	4.73	10.74	2.13	3.85
1,3-Dioxolano	4.74	8.50	2.15	5.43
Propilenglicol Fenil Éter	4.87	9.14	2.27	6.98
Lactato de Etilo	5.03	10.80	2.43	6.89
Alcohol ter-Butílico	5.10	11.94	2.51	9.87
2-(2-Metoxietoxi)etanol	5.30	10.98	2.71	6.94

2-Butanol	5.54	11.79	2.94	9.29
Ciclohexanol	5.75	10.63	3.15	9.22
Iso-Butanol	6.01	13.28	3.41	10.85
N,N-Dimetilacetamida (DMA)	6.12	11.91	3.52	5.50
N-Metil-2-Pirrolidona (NMP)	6.31	11.73	3.71	5.32
1-Butanol	6.55	13.00	3.95	10.50
Éter Monometílico de Etilenglicol	6.76	13.25	4.17	9.32
Metilcelulosa	6.76	13.25	4.17	9.32
2-Fenoxietanol	6.88	12.01	4.29	9.53
2-Propanol	6.93	13.72	4.33	11.01
Alcohol Bencílico	7.14	12.07	4.54	9.30
m-Cresol (3-Metilfenol)	7.27	12.22	4.67	9.35
Acetonitrilo	7.75	16.52	5.15	9.72
1-Propanol	7.95	14.87	5.35	11.84
N,N-Dimetilformamida (DMF)	8.21	14.48	5.62	7.95
Gamma-Butirolactona (GBL)	8.93	15.75	6.33	8.95
ϵ -Capolactona	9.19	15.47	6.60	9.56
Dipropilenglicol	9.77	16.80	7.17	12.19
Etanol	9.87	17.48	7.28	13.74
Dimetilsulfóxido (DMSO)	10.02	16.70	7.43	10.01
Carbonato de Propileno	10.57	17.91	7.97	12.15
Sulfolano (Tetrametilensulfona)	10.66	17.82	8.07	10.93
Carbonato de Etileno	12.00	20.29	9.40	13.64
Metanol	12.75	21.83	10.16	17.33
Etilenglicol	16.30	24.45	13.71	20.50
Carbonato de Glicerol	19.03	27.74	16.44	20.88
Agua	31.16	41.43	28.56	37.39