



*Universidad Nacional Autónoma de
México*

Facultad de Química

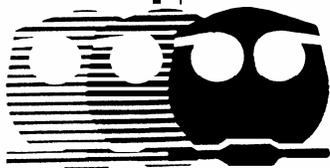
**ESTUDIO DE LA RESPUESTA AL pH DE UN
SISTEMA POLIMÉRICO INTELIGENTE
FORMADO POR EL INJERTO BINARIO DE
ÁCIDO ACRÍLICO /N-ISOPROPILACRILAMIDA
EN POLITETRAFLUOROETILENO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A:

Andrea Díaz Hinojosa

MÉXICO, D. F.

2005





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: PROFRA. S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
Vocal: PROFR. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
Secretario: PROF. ROGELIO CUEVAS GARCIA
1er. Suplente: PROFRA. MINERVA ESTELA TELLEZ ORTIZ
2do. Suplente: PROFR. EDUARDO VIVALDO LIMA



SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE MACROMOLÉCULAS
DEPTO. DE QUÍMICA DE RADIACIONES Y RADIOQUÍMICA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

Asesor del tema:

DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMÉZCUA

Sustentante:

ANDREA DÍAZ HINOJOSA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes personas, quienes, de alguna u otra manera, estuvieron involucradas en el desarrollo del presente trabajo:

- ↪ Al Sr. Salvador Ham por su apoyo técnico en la parte de elaboración de las ampollitas en su Taller de Soplado de Vidrio del ICN.
- ↪ Al. Sr. Saúl Trujillo Arias por su apoyo técnico en el laboratorio Macromoléculas II del ICN.
- ↪ Al Fís. Francisco García Flores por su apoyo técnico en la irradiación de las películas en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN.
- ↪ Al Fís. Antonio Ramírez Fernández por su apoyo técnico en la Unidad de Cómputo del ICN.
- ↪ A la Dra. Susana Castillo Rojas por su apoyo en la realización de los espectros de infrarrojo en el ICN.

Gracias a:

- 👉 Agradezco al proyecto DGAPA IN101503 por el apoyo económico.
- 👉 También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Guillermina Burillo Amezcua por brindarme la oportunidad de realizar con ella éste trabajo y por la paciencia y dedicación que me mostró. Gracias Dra. Guille.
- 👉 Al Dr. Marco Antonio Uresti Maldonado y al Dr. Rogelio Cuevas García por el tiempo dedicado a la revisión del presente trabajo y por sus valiosos comentarios acerca del mismo.
- 👉 Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM por abrirme sus puertas como estudiante asociada y permitirme desarrollar este proyecto en sus instalaciones.
- 👉 Finalmente, mi total respeto y cariño a la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, por albergarme desde la educación media superior y con quien siempre estaré en deuda.

DEDICATORIAS

A Dios:

Toda la felicidad y los beneficios que he recibido en mi vida te los debo sin duda alguna a ti. Gracias por uno más: éste logro.

A mi mami:

*A ti te doy gracias por todos tus cuidados y porque siempre has creído en mí. Eres la mejor mujer que conozco. Te dedico este trabajo porque es algo que sin tus ayuda no hubiera podido ser.
GRACIAS MA'.*

A Don Jorge:

A usted le dedico este trabajo, por todos los momentos que, hasta sin querer, estuvo conmigo (como al acompañarme todos los días a las 6 am.), y por todo el apoyo y conocimiento de la vida brindados.

A mi familia:

*Clary, Martín, Ivonne, Tía Dora, Tía Luchi, Abue Jesús, Abuelita Rita, Tía Diana, Tío Güicho †, Tío Marc, Araceli, Paola, Eric, Alfrdo.
De alguna u otra manera siempre han estado ahí para apoyarme.
GRACIAS.*

A Carlos:

*A ti amor, gracias por todo tu apoyo y tu confianza, por tus consejos, gracias. Gracias por la buena mancuerna que formamos durante la universidad.
Te amo.*

Gracias a:

- Al grupo de Macromoléculas del ICN, Dra. Ma. Del Pilar Carreón, Dr. Emilio Bucio, Srita. Bertha Milla, por todo el apoyo recibido y los agradables momentos.

- A mis amigos de primer semestre: Manuel (Kame), Armando, Quique, Iris, Adriana, Rosy, Miriam, Pato, Chayo, Salomón, Alejandra, Mary, por la buena amistad y los momentos compartidos durante todo este tiempo.

- A mis buenos amigos del ICN: Sandra, Celia, Rodrigo, Gerardo, Gina, Alejandra e Ignacio, por los buenos ratos y experiencias compartidas.

- A mis amigos los inges: Jorge, Carlos Ferreira, Beto, Edgar, Miriam Guerrero, Mario, Aurelio, Phill, Katy, Yessica, Yasser.

- A mis amigos que conocí en la prepa y decidieron tomar el mismo camino que yo: Marco, Enrique, Rafa, Saúl.

**Ninguna ciencia,
en cuanto a ciencia, engaña,
el engaño está en quien no sabe.**

Miguel de Cervantes.

VOCABULARIO

AAc: ácido acrílico

Co-60: Cobalto 60

Gy: Gray

LCST: Lower Critical Solution Temperature (Temperatura de solución crítica)

MeV: Mega electronvolt

NIPAAm: n-isopropilacrilamida

PTFE: Politetrafluoroetileno

Tg: Temperatura de transición vítrea

ÍNDICE

CAPITULO PRIMERO	INTRODUCCIÓN.	1
CAPITULO SEGUNDO	OBJETIVOS.	3
CAPITULO TERCERO	GENERALIDADES.	4
3.1	Polímeros	4
3.1.1	Introducción	4
3.1.2	Polimerización	5
3.1.2.1	Polimerización por adición	5
3.1.2.2	Polimerización por condensación	7
3.1.3	Politetrafluoroetileno	8
3.2	Copolímeros	9
3.2.1	Introducción	9
3.2.2	Tipos de copolímeros	9
3.3	Copolímeros de injerto	11
3.3.1	Introducción	11
3.3.2	Técnicas de injerto	12
3.3.2.1	Injerto iniciado por métodos químicos	12
3.3.2.2	Injerto iniciado por radiación	12
3.3.2.3	Injerto fotoquímico	13
3.3.2.4	Injerto inducido por radiación en plasma	13
3.3.2.5	Injerto enzimático	13
3.3.3	Factores que controlan el injerto	14
3.3.3.1	Naturaleza de la cadena polimérica	14
3.3.3.2	Efecto del monómero	14
3.3.3.3	Efecto del disolvente	14
3.3.3.4	Efecto de la temperatura	15
3.3.3.5	Efecto de la intensidad de radiacións	15
3.3.3.6	Efecto de la dosis	15
3.3.3.7	Efecto del espesor	16
3.4	Radiactividad	16
3.4.1	Introducción	16
3.4.2	Tipos de radiaciones	18
3.4.3	Radiación gamma γ	21
3.4.4	Fuentes de radiación	24
3.4.4.1	Isótopos radiactivos	25
3.4.4.2	Máquinas de rayos X y aceleradores de partículas	28
3.4.4.3	Irradiadores de rayos gamma	29
3.4.4.4	Fuente de irradiación Gamma-beam 751PT	30

3.4.5	Unidades de radiación	32
3.5	Efecto de la radiación en polímeros	33
3.5.1	Introducción	33
3.5.2	Copolimerización de injerto por radiación	34
3.5.3	Métodos de copolimerización de injerto iniciada por radiación	35
3.5.3.1	Método directo	35
3.5.3.2	Método de preirradiación.	36
3.5.3.3	Método de preirradiación oxidativa.	36
3.5.4	Efecto de la radiación en el politetrafluoroetileno	37
3.6	Sistemas poliméricos inteligentes	38
3.6.1	Introducción	38
3.6.2	Formas físicas de polímeros inteligentes	40
3.6.3	Polímeros con respuesta térmica	42
3.6.3.1	Clasificación de polímeros con respuesta térmica	43
3.6.3.2	N-isopropilacrilamida	45
3.6.4	Polímeros con respuesta al pH	46
3.6.4.1	Clasificación de polímeros con respuesta al pH	47
3.6.4.2	Ácido Acrílico	49

CAPITULO CUARTO DESARROLLO EXPERIMENTAL. 51

4.1	Reactivos utilizados	51
4.2	Realización del injerto	54
4.3	Verificación del injerto mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	58
4.4	Preparación de soluciones amortiguadoras	58
4.5	Medidas de hinchamiento y obtención del hinchamiento límite	60
4.6	Obtención del pH crítico	61
4.7	Obtención de la Temperatura de Solución Crítica (LCST)	61
4.8	Reversibilidad del pH crítico	61
4.9	Reversibilidad del punto la temperatura de solución crítica (LCST)	62
4.10	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	62

CAPITULO QUINTO	RESULTADOS Y	63
DISCUSIÓN.		
5.1	Comparación de injertos obtenidos con diferentes disolventes	63
5.2	Verificación del injerto mediante espectroscopía de infrarojo	64
5.3	Soluciones amortiguadoras	66
5.4	Hinchamiento Límite	67
5.5	Respuesta al pH y obtención del pH crítico	68
5.6	Obtención de la temperatura de solución crítica (LCST)	71
5.7	Reversibilidad del punto crítico de pH	72
5.8	Reversibilidad del efecto de la LCST	73
5.9	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	74
CAPITULO SEXTO	CONCLUSIONES.	76
CAPITULO SÉPTIMO	REFERENCIAS	78
BIBLIOGRÁFICAS.		

RESUMEN

La n-isopropilacrilamida (NIPAAm) es un polímero ampliamente estudiado en la actualidad debido a su respuesta termoreversible que ocurre a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura corporal (33 °C); sin embargo sus propiedades físicas no han permitido darle posibles aplicaciones. En sistemas tales como copolímeros de injerto, se ha logrado mejorar considerablemente dichas propiedades. El uso de radiación ionizante permite eliminar la necesidad de agentes iniciadores y catalizadores proporcionándonos así productos que son seguros y limpios.

En el presente trabajo se estudia el sistema binario, injertado mediante radiación gamma de Co-60, de ácido acrílico (AAc) y n-isopropilacrilamida (NIPAAm) en politetrafluoroetileno (PTFE). Dicho sistema presenta respuestas tanto a pH como a temperatura, las cuales proceden del ácido acrílico y la n-isopropilacrilamida respectivamente. También se estudió la reproducibilidad de las condiciones óptimas de injerto (temperatura, concentración, intensidad de dosis, dosis) obtenidas de un trabajo anterior las cuales tienen importancia en su posible aplicación en medicina y biotecnología.

El injerto binario fue llevado a cabo por el método de preirradiación oxidativa. Se investigó el efecto del pH en la Temperatura de Solución Crítica (LCST) del sistema.

CAPÍTULO PRIMERO

INTRODUCCIÓN

Las macromoléculas en general, son componentes básicos en la vida de cualquier sistema orgánico. Dado su valor científico e industrial se han desarrollado polímeros sintéticos con el afán de igualar a los biopolímeros y sus propiedades. Recientemente se ha puesto atención en los copolímeros de injerto, en específico a los llamados polímeros inteligentes, debido a sus aplicaciones en biotecnología, inmovilización de biocompuestos y liberación controlada de fármacos.

El término “*polímeros inteligentes*” se refiere a sistemas poliméricos que presentan cambios físicos o químicos en respuesta a pequeños cambios externos en las condiciones ambientales. La Poli(N-isopropilacrilamida) es conocida como un polímero inteligente debido a su respuesta termoreversible ya que presenta cadenas hidratadas en temperaturas por debajo de su LCST (Lower Critical Solution Temperature), por sí sola tiene una respuesta muy pobre al hinchamiento sin embargo, en presencia de otro polímero como el Ácido Acrílico, el cual presenta respuesta al pH, el hinchamiento se ve favorecido. La polimerización de injerto por radiación es usada como un método prometedor para la inmovilización de materiales bioactivos (proteínas, enzimas, etc.) debido a sus múltiples ventajas sobre otros métodos de injerto, en este método las biomoléculas forman uniones químicas con grupos funcionales de los polímeros injertados.

En el presente trabajo se realiza el estudio de la respuesta al pH de un copolímero de injerto de N-isopropilacrilamida y Ácido Acrílico en Politetrafluoroetileno, el cual fue injertado mediante radiación gamma por el método de preirradiación oxidativa.

Para una mejor comprensión del tema el Capítulo Segundo se plantean los objetivos que se pretenden alcanzar con el presente estudio.

El Capítulo Tercero se enfoca a los aspectos generales, se inicia con una breve introducción de polímeros y copolímeros para adentrarnos en el tema de los copolímeros de injerto y las diferentes formas de obtenerlos. Dado que utilizamos radiación para la reacción de copolimerización de injerto no podía faltar una parte dedicada a la radiactividad así como la interacción de ésta con la materia y en específico el efecto que tiene en los polímeros. Terminamos este capítulo con una sección dedicada a los sistemas poliméricos inteligentes.

En el Capítulo Cuarto se presentan el desarrollo experimental del presente trabajo.

El Capítulo Quinto corresponde a los resultados y su discusión.

Finalmente, en el Capítulo Sexto mostramos las conclusiones a las que se llegaron.

El Capítulo Séptimo contiene las referencias utilizadas en la investigación previa y durante la realización del trabajo experimental.

CAPÍTULO SEGUNDO

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Conocer la respuesta al pH del sistema polimérico inteligente formado por el injerto binario de N-isopropilacrilamida y Ácido Acrílico en Politetrafluoroetileno.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ☞ Corroborar la reproducibilidad de las condiciones óptimas de injerto determinadas en un trabajo anterior.
- ☞ Conocer la Temperatura de Solución Crítica (LCST) del copolímero de injerto de N-isopropilacrilamida y Ácido Acrílico en Politetrafluoroetileno en función del pH.
- ☞ Conocer el pH crítico del copolímero de injerto de N-isopropilacrilamida y Ácido Acrílico en Politetrafluoroetileno.
- ☞ Observar la reversibilidad del efecto de la Temperatura de Solución Crítica (LCST).
- ☞ Observar la reversibilidad del punto crítico de pH.

CAPÍTULO TERCERO

GENERALIDADES

3.1 POLÍMEROS

3.1.1 INTRODUCCIÓN

La palabra polímero proviene de las palabras del griego Poly y Meros, que significa muchos y partes respectivamente. Las también nombradas macromoléculas se constituyen a partir de la unión de un gran número de pequeñas moléculas, llamadas monómeros, en una cadena.

Los monómeros son el grupo de átomos que representan la unidad química repetitiva más pequeña que existe en un polímero. Estos grupos reaccionan químicamente para formar una macromolécula. Los polímeros, al formarse por la unión de un gran número de moléculas menores, tienen altos pesos moleculares.

Existen varias formas de clasificar a los polímeros, entre ellas:

- De acuerdo con el proceso de polimerización: Existen dos procesos para hacer polímeros, la condensación y las reacciones de adición. La condensación produce polímeros de varias longitudes, mientras que las reacciones de adición producen polímeros de longitudes específicas.
 - Basándose en su forma constitutiva: Los polímeros se clasifican en homopolímeros si se tienen polímeros compuestos de una sola unidad repetitiva de monómero, y heteropolímeros, compuestos de diferentes unidades de monómeros.
 - Por sus propiedades físicas: Desde un punto de vista general se puede hablar de tres tipos de polímeros: elastómeros, termoplásticos y termoestables. Los elastómeros y termoplásticos están constituidos por moléculas que forman largas cadenas con poco entrecruzamiento entre sí, cuando se calientan, se ablandan sin descomposición y
-

entonces pueden ser moldeados. Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales duros, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los solventes más usuales.

Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero

3.1.2 POLIMERIZACIÓN

La polimerización es un proceso químico por el cual, mediante calor, luz o en presencia de un catalizador, se unen varias moléculas de un compuesto (monómero) para formar polímeros, moléculas de alto peso molecular y de propiedades distintas.

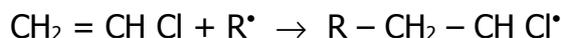
Hay dos reacciones generales de polimerización: la de adición y la condensación.

En las polimerizaciones de adición, todos los átomos de monómero se convierten en partes del polímero. En las reacciones de condensación, algunos de los átomos del monómero no forman parte del polímero, sino que son liberados como H_2O , CO_2 , ROH , etc.

3.1.2.1 POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN

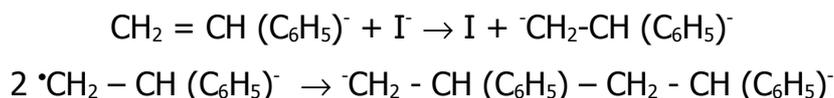
Las polimerizaciones por adición ocurren por un mecanismo en el que interviene la formación inicial de algunas especies reactivas, como radicales libres o iones. La polimerización se presenta en cadena y ocurre en tres etapas bien diferenciadas -iniciación, propagación, y terminación.

- Radicales libres. Este tipo de polimerización tiene lugar por apertura del doble enlace, originando un radical libre, generalmente por combinación con una preformado (R[•]):

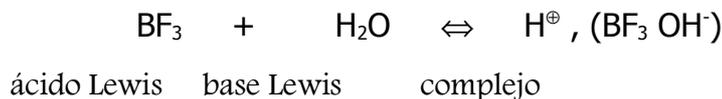


La cadena en crecimiento es, por lo tanto, un radical.

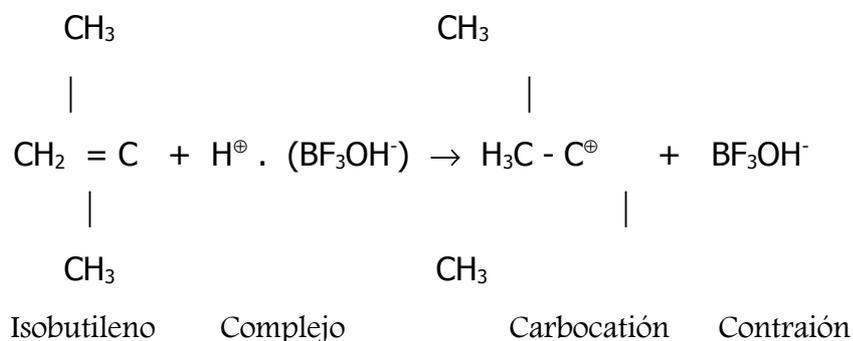
- Iónica. Aquí hay que distinguir entre polimerización aniónica y catiónica, dependiendo de tipo de ión que se propague durante el proceso:
- Aniónica. En este tipo, la apertura del doble enlace tiene lugar por formación de un ión-radical que luego, por recombinación, da lugar a un di-ión.



- Catiónica. En este tipo de polimerización es necesario el empleo de un complejo catalizador-cocatalizador que es el responsable de la cesión de un protón al monómero dando lugar a la formación de un ión carbonio:



que en presencia de un monómero cualquiera da lugar a la siguiente reacción



El carbocatión formado reacciona con otro monómero adicionándolo y regenerando otro ión carbonio pero de mayor tamaño. Este proceso continúa

hasta que tenga lugar algún proceso de terminación de la cadena en crecimiento.

- Coordinada. Este tipo de polimerización se lleva a cabo empleando catalizadores heterogéneos que, en general, son complejos entre haluros de metales de transición y compuesto del tipo de trialquil aluminio.

3.1.2.2 POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN

La polimerización por condensación es el proceso mediante el cual se combinan monómeros con pérdida simultánea de una pequeña molécula, como la del agua, la del monóxido de carbono, o cloruro de hidrógeno.

La también llamada polimerización por etapas se produce por reacciones entre dos monómeros que tienen grupos bifuncionales, y se caracteriza porque el grupo funcional de uno de los monómeros reacciona con el grupo funcional del otro monómero de manera sucesiva para formar especies de bajo peso molecular como dímeros, trímeros, tetrameros, etc., los cuales reciben el nombre de oligómeros y se les puede aislar.

Esta polimerización se puede describir como una reacción química lenta que se debe llevar hasta muy altas conversiones para obtener pesos moleculares altos para aplicaciones industriales.

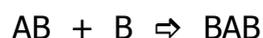
El primer paso en la reacción es la formación de un dímero:



Es segundo paso es la reacción del dímero con otro dímero, para formar un tetramero:



O el dímero con los monómeros para formar trímeros:



Este mecanismo se puede generalizar de la siguiente manera:



Donde P_n representa una cadena en crecimiento con n unidades monoméricas, de esta manera la longitud de la cadena es construida por pasos dados por las reacciones de las dos cadenas en crecimiento.

Debido a esto, el peso molecular no se incrementa significativamente hasta que casi todo el monómero ha reaccionado por lo que se requieren de altas conversiones para producir un polímero con alto peso molecular promedio.

3.1.3 POLITETRAFLUOROETILENO

Un polímero de politetrafluoroetileno es esencialmente una cadena recta de la unidad que se repite: $[CF_2 - CF_2]$. Es una sustancia blanda, de un color blanco lechoso. Puede moldearse por técnicas de metalurgia de polvos que incluyen la mezcla con un diluyente que es eliminado al sintetizar a 370 °C.

Este polímero es muy resistente a la oxidación y a la acción de los productos químicos, incluidos los ácidos, álcalis y agentes oxidantes fuertes; resistentes a los rayos ultravioleta, al ozono y a las inclemencias del tiempo.

El “teflón” mantiene sus propiedades útiles entre los 270 °C y los 290 °C, es resistente y compacto. Presenta un coeficiente de fricción bajo (0.05) y propiedades antiadherentes; excelente resistencia a la electricidad. También tiene un coeficiente de expansión térmica mayor que el de otros plásticos y metales y es inflamable.

Con las propiedades antes mencionadas puede utilizarse en juntas elásticas, revestimientos interiores, obturadores y manguera flexible; revestimientos ablativos para cohetes y naves espaciales, equipos para procesos químicos y revestimientos de cables y alambres y cintas de uso en electricidad y electrónica; aros para pistones y artículos de uso en mecánica; revestimientos antiadherentes para recipientes de cocina; materiales insonorizantes y embalaje.

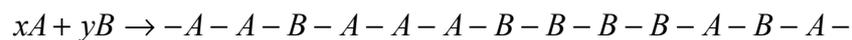
3.2 COPOLÍMEROS

3.2.1 INTRODUCCIÓN

La copolimerización consiste en la formación de macromoléculas a partir de dos o más monómeros de estructura química diferente. Esto conduce lógicamente a la obtención de una extensa gama de productos cuya naturaleza depende de la naturaleza de los monómeros, de las concentraciones relativas de los monómeros y de la distribución de las secuencias, es decir, la forma en la que se unan los monómeros durante el proceso de polimerización.

La copolimerización es el método ideal para obtener polímeros que presenten determinadas características físicas útiles para aplicaciones específicas.

En general una reacción de copolimerización puede representarse de la siguiente manera:



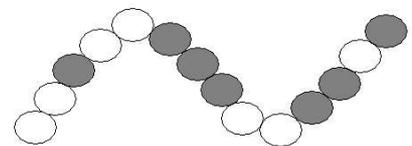
en donde el copolímero formado está compuesto por unidades monoméricas A y B.

3.2.2 TIPOS DE COPOLÍMEROS

Los copolímeros se pueden clasificar de acuerdo a la forma en que los monómeros están situados dentro de la estructura del copolímero.

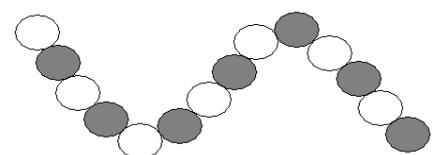
*COPOLÍMEROS AL AZAR

En este tipo de copolímeros las unidades estructurales se disponen al azar unas con respecto a las otras.



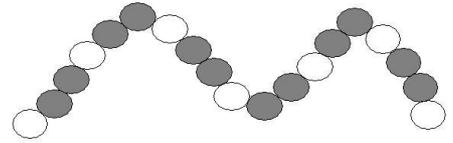
*COPOLÍMEROS ALTERNADOS

Son aquellos en los que los monómeros A y B se disponen de modo alternado a lo largo de la estructura del copolímero



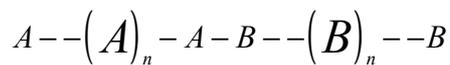
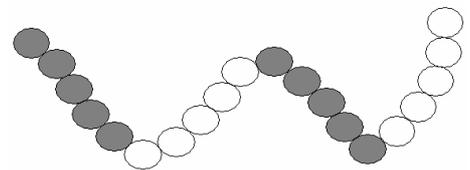
*COPOLÍMEROS DE DISTRIBUCIÓN DE SECUENCIA ORDENADA

Como su nombre lo dice, llevan una secuencia ordenada y bien definida aunque no es alternado como en el caso anterior. Son producidos por una alimentación controlada del monómero durante la reacción de copolimerización



*COPOLÍMEROS DE BLOQUE

Este copolímero se caracteriza por el agrupamiento de forma separada de cada una de las unidades de monómero, formando secuencia homogéneas del tipo:

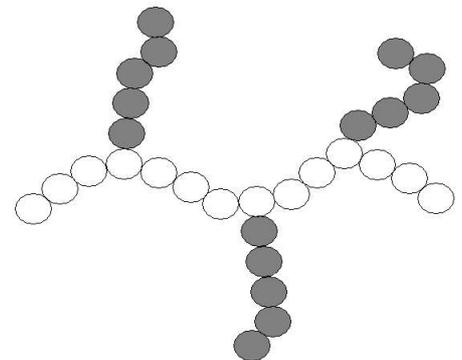


o bien



*COPOLÍMEROS DE INJERTO

Se compone de dos o más partes de polímeros químicamente diferentes. En ellos las ramificaciones de un monómero pueden estar distribuidas al azar o de manera regular a lo largo de una cadena macromolecular de polímero denominada como “principal donde las cadenas de otro



polímero son injertadas de forma lateral a ésta.

La diferencia principal entre los copolímeros de bloque y los de injerto es la posición de la cadena injertada por lo que mucha de la información obtenida en la copolimerización de bloque puede ser aplicada a los copolímeros de injerto.

3.3 COPOLÍMEROS DE INJERTO

3.3.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente, existe la tendencia mundial de reemplazar gradualmente los materiales naturales con aquellos que sean sintéticos o materiales naturales modificados. En esta era del plástico, es esencial poder modificar las propiedades de éstos, para lograr aplicaciones específicas mediante procesos tales como el mezclado y el injerto.

La mezcla física de dos (o más) polímeros se realiza para obtener polímeros con ciertas propiedades. El injerto es un método en el cual los monómeros se unen mediante enlaces covalentes a una cadena polimérica. La representación esquemática de las modificaciones poliméricas se muestran en la Figura 1.

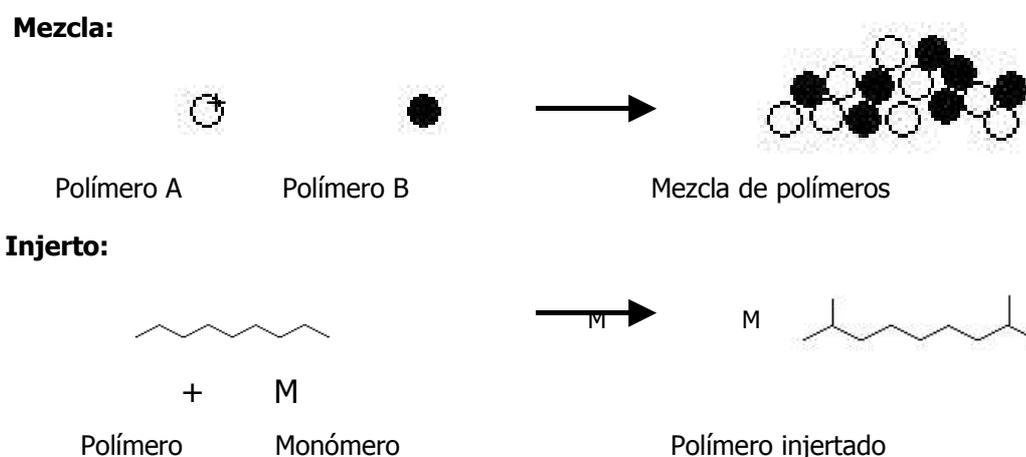


FIGURA 1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS MÉTODOS DE MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS

3.3.2 TÉCNICAS DE INJERTO

Entre las técnicas de injerto están: métodos químicos, por radiación, fotoquímico, inducidas por plasma e injerto enzimático.

3.3.2.1 INJERTO INICIADO POR MÉTODOS QUÍMICOS

El hablar de métodos químicos se refiere a que el injerto puede proceder a través de dos formas: radicales libres y vía iónica. En los procesos químicos, el papel de un iniciador es muy importante, tanto que determina de que manera se lleva a cabo el proceso de injerto.

- Injerto vía radicales libres: En este proceso, los radicales libres producidos por iniciadores se transfieren al sustrato para reaccionar con el monómero y así formar el copolímero injertado.
- Injerto iónico: Suspensiones de metales alcalinos en una base de Lewis y compuestos organometálicos son iniciadores comunes en éste método de injerto, los cuales propician el centro activo a injertar.

3.3.2.2 INJERTO INICIADO POR RADIACIÓN

- Injerto vía radicales libres: La irradiación de macromoléculas produce diferentes efectos en la materia, entre ellos la formación de radicales libres en el polímero. En el método de radiación, la presencia de un iniciador no es necesaria, lo que realmente importa en éste caso es el medio en el que es irradiada la muestra, por lo que existen tres diferentes formas en las cuales el injerto se puede llevar a cabo: a) directo, b) preirradiación, y c) preirradiación oxidativa (ver sección 3.5.3).
- Injerto iónico: El injerto vía radiación puede proceder también en un modo iónico, con iones formados a través de la irradiación de alta energía. El injerto iónico puede ser de

dos tipos: catiónico o aniónico. El polímero es irradiado para formar iones poliméricos, y después es puesto a reaccionar con el monómero para formar el copolímero de injerto. La principal ventaja del injerto iónico es la alta velocidad de reacción. Así, bajas dosis de radiación son suficiente para obtener injertos considerables.

3.3.2.3 INJERTO FOTOQUÍMICO

Cuando un cromóforo en una macromolécula absorbe luz, cambia a un estado excitado, el cual se puede disociar en radiales libres reactivos, en donde se inicia el proceso de injercción. Si la absorción de luz no conduce a la formación de radicales libres a través de la ruptura de enlaces, este proceso puede llevarse a cabo mediante la adición de un fotosensibilizador, lo cual significa que el injerto fotoquímico puede hacerse de dos maneras: con sensibilizador o sin el.

3.3.2.4 INJERTO INDUCIDO POR RADIACIÓN EN PLASMA

Las condiciones de plasma, logradas con descarga suaves, ofrecen posibilidades casi iguales como con la radiación ionizante. El principal proceso en plasmas es la excitación electrónica inducida, ionización y disociación. Así, la aceleración de electrones provenientes del plasma tiene suficiente energía para inducir rompimientos de enlaces químicos en la estructura polimérica y formar radicales macromoleculares, y consecuentemente la iniciación del copolímero de injerto.

3.3.2.5 INJERTO ENZIMÁTICO

El injerto enzimático es relativamente nuevo, el principio implicado es que una enzima inicia la reacción de injerto químico-electroquímico.

3.3.3 FACTORES QUE CONTROLAN EL GRADO DE INJERCIÓN

3.3.3.1 NATURALEZA DE LA CADENA POLIMÉRICA

Dado que el injerto involucra la parte covalente del monómero de una estructura polimérica preformada, la naturaleza de la cadena polimérica, esto es sus propiedades físicas, químicas y de composición, juegan un papel muy importante en el proceso.

3.3.3.2 EFECTO DEL MONÓMERO

La reactividad del monómero es también importante en el proceso de injerto. La reactividad de los monómeros depende de varios factores como son naturaleza polar y estérica, capacidad de hinchamiento de la cadena polimérica en presencia de los monómeros y concentración de los monómeros.

De la ecuación cinética conocemos que para todos los casos la velocidad de injerto se incrementa al aumentar la concentración, sin embargo, ésta no necesariamente es lineal, sino que puede ser menor o mayor de acuerdo al sistema.

En general, la eficiencia del injerto dependerá de la concentración del monómero.

3.3.3.3 EFECTO DEL DISOLVENTE

En el mecanismo de injerto, el disolvente es el medio por el cual el monómero es transportado a la vecindad de la cadena polimérica. La elección del disolvente depende de muchos parámetros, incluyendo la solubilidad del monómero en el disolvente, las propiedades de hinchamiento de la estructura polimérica en la cual se va a injertar, la miscibilidad de los disolventes en el caso de usarse más de uno, la generación de radicales libres en presencia de el disolvente, etc.

En general, la solubilidad del monómero depende de la naturaleza del disolvente y del polímero, ya que la difusión del monómero controla el crecimiento de la cadena y la terminación de la cadena en las estructuras internas del polímero.

La generación de radicales libres en el disolvente es muy importante además de la formación de radicales libres en la base polimérica y en el monómero.

En cuanto al hinchamiento de la base polimérica, se ha observado que el injerto aumenta drásticamente si el disolvente hincha más.

Por otro lado, en el método de preirradiación oxidativa el fenómeno de sensibilización se ve disminuido, siendo lo más importante el hinchamiento del polímero por el disolvente y las reactividades de los monómeros involucrados.

3.3.3.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura es uno de los factores más importantes que controlan la cinética de copolimerización de injerto. En general, la velocidad de formación del injerto aumenta con el incremento de la temperatura, hasta cierto límite. Esto puede deberse a que el proceso de difusión del monómero se puede llevar a cabo más rápido en la estructura polimérica base cuando la temperatura aumente, facilitando así el injerto. También se sabe que al incrementar la temperatura, se facilita la descomposición de peróxidos.

Una observación interesante es que el máximo injerto ocurre a una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea (T_g). A temperaturas por debajo de ésta, los radicales formados en la cadena polimérica no reaccionan por lo que se reduce la difusión del monómero, mientras que a temperaturas sobre la T_g , aumenta la movilidad y por lo tanto la probabilidad de que los radicales se encuentren por lo que aumenta la difusión del monómero.

3.3.3.5 EFECTO DE LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN

A altas intensidades (razones de dosis) la polimerización vía radicales decrece debido a la recombinación de los radicales producidos.

3.3.3.6 EFECTO DE LA DOSIS

A altas dosis de radiación la velocidad de polimerización se incrementa debido a un proceso de auto aceleración, lo cual depende de la naturaleza del monómero y de la intensidad de radiación. La auto-aceleración es causada por un incremento de viscosidad en el sistema y puede ocasionar un posible incremento de la velocidad de terminación del proceso de polimerización pero no afecta la velocidad de propagación de la cadena (efecto gel, es decir el monómero pasa de un estado líquido a un estado viscoso). La auto-aceleración también se debe a la formación de nuevos radicales no sólo en el monómero sino además en el polímero en formación.

3.3.3.7 EFECTO DEL ESPESOR

En general, la velocidad de injerto disminuye para películas con espesores mayores debido a una difusión más lenta. Esto no es impedimento cuando hay un excelente hinchamiento

que depende del disolvente utilizado, en donde la difusión aumenta. Por otro lado, ésta generalidad puede no ser válida cuando el polímero tiene diferentes grados de cristalinidad, ya que el injerto es más eficiente en fase amorfa, es decir, si la base es amorfa, la velocidad será incluso más alta en películas más gruesas.

3.4 RADIATIVIDAD

3.4.1 INTRODUCCIÓN

La idea de existencia de átomos se remonta al año 500 A.C., Demócrito consideraba que la materia se componía de partículas indivisibles llamadas átomos; pero el inicio real de la teoría atómica no tuvo lugar sino hasta finales del siglo XIX.

J. J. Thomson, en 1897 al estudiar la naturaleza de los rayos catódicos, descubrió el electrón y elaboró un nuevo modelo atómico. Con estos estudios Thomson llegó a la conclusión de que esos rayos estaban constituidos por algo universal; así se descubrió la primera partícula atómica; el electrón.

Roentgen, en 1895, observó unas radiaciones en el tubo de rayos catódica que se originaba en la pared opuesta del cátodo, se propagaban en línea recta, producían fluorescencia en una pantalla de platino y cianuro de bario situada a cierta distancia del tubo, atravesaba distintos espesores de sustancias opacas, ennegrecían placas fotográficas y podían ionizar gases. Intentó estudiar la naturaleza de éstas radiaciones, pero no pudo explicarlas, por lo que se las denominó Rayos X.

Bécquerel, en 1896 encontró que algunos compuestos de uranio emitían radiaciones parecidas a los rayos X, pensó que estas sustancias emitían radiaciones cuando eran expuestas a la luz ultravioleta pero después comprobó que no sólo en estas circunstancias emitían radiaciones, sino que en la oscuridad también lo hacían incluso con más intensidad.

Los esposos Curie comprobaron más tarde que no sólo los compuestos de uranio emitían radiaciones sino que también compuestos como el torio, radio o polonio lo hacían con mayor intensidad. A ésta capacidad que poseían algunas sustancias la llamaron Radiactividad.

En 1899, el químico francés André Louis Debierne descubrió otro elemento radiactivo: el actinio. Ese mismo año Ernest Rutherford comenzó a investigar la naturaleza de los rayos emitidos por el uranio; encontró dos tipos de rayos, a los que llamó rayos alfa y beta. Pronto se dio cuenta que el uranio, al emitir estos rayos, se transformaba en otro elemento. A la altura de 1912 se conocían ya más de 30 isótopos radiactivos y hoy se conocen mucho más. Se reconoció que la radiactividad era la fuente de energía más potente que se conocía hasta entonces. Los Curie midieron el calor asociado con la desintegración del radio y establecieron que 1 gramo de radio desprende aproximadamente unos 420 julios (100 calorías) de energía cada hora. Este efecto de calentamiento continúa hora tras hora y año tras año, mientras que la combustión completa de un gramo de carbón produce un total de 34.000 julios (unas 8.000 calorías) de energía.

Paul Villard descubrió en 1900, los rayos gamma, un tercer tipo de rayos que emiten los materiales radiactivos y que es semejante a los rayos X. De acuerdo con la descripción del átomo nuclear, Rutherford atribuyó el fenómeno de la radiactividad a reacciones que se efectúan en los núcleos de los átomos.

3.4.2 TIPOS DE RADIACIONES

La radiación se puede clasificar como:

Natural: La que procede de la transformación de los materiales radiactivos que componen la corteza terrestre, y de la radiación del sol que constituyen la radiación cósmica. Las radiaciones que emiten todos los elementos conforman el fondo radiactivo natural, esto quiere decir que las radiaciones forman parte de nuestro planeta desde el principio de los tiempos.

Artificial: La radiación artificial es aquella que ha sido creada por el hombre para ser empleada en medicina, industria, investigación, etc.

Otra forma de clasificar la radiación es mediante el uso del espectro electromagnético (Figura 1) que se divide según su frecuencia y energía en Radiación Ionizante y Radiación no Ionizante. Como la energía de la radiación electromagnética es función solamente de la frecuencia, a bajas frecuencias la radiación apenas puede interaccionar con la materia y su aporte es meramente calorífico.

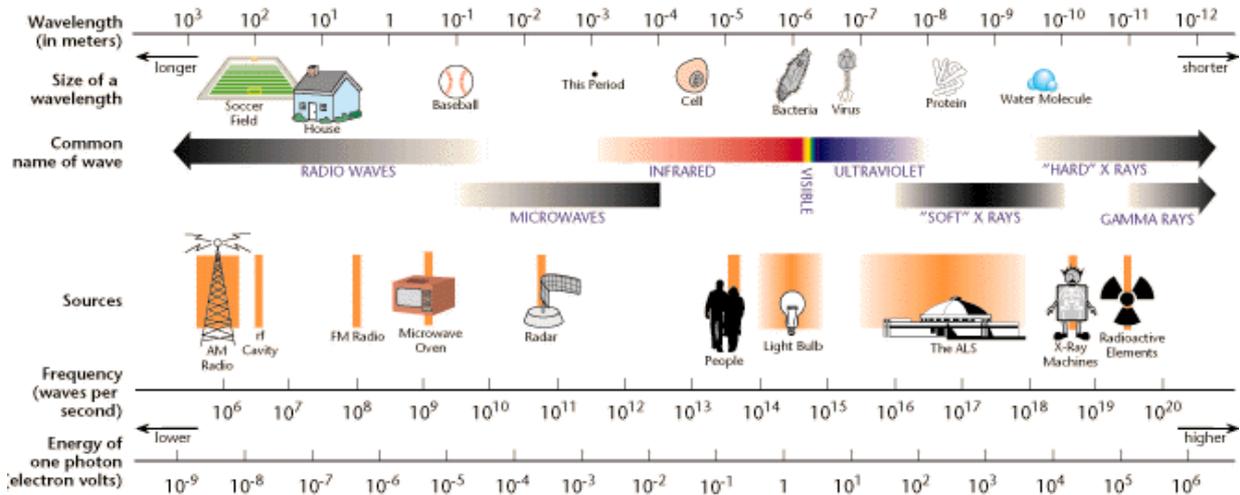


FIGURA 2. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Radiación no ionizante: A baja frecuencia, la radiación electromagnética que presenta una longitud de onda muy grande atraviesa fácilmente cualquier obstáculo sin mucha oposición. A medida que aumenta la frecuencia, aumenta la interacción con la materia, la energía perdida se incorpora a la materia en forma desordenada, esto es, en forma de calor. Esto es debido a que los fotones no tienen suficiente energía por sí para arrastrar electrones ni para alterar las moléculas. La radiación ionizante incluye todo el espectro de radio, infrarrojo y luz visible.

Radiación ionizante: A partir de la frecuencia correspondiente a la radiación ultravioleta, los fotones adquieren la capacidad de alterar directamente moléculas y arrastrar electrones. Con dicha energía la radiación adquiere gran poder de penetración; pero a costa de alterar la materia que atraviesa ionizándola, es decir, rompiendo o alterando parte de las moléculas que atraviesa modificando su estructura. La radiación correspondiente a esta zona va desde la radiación ultravioleta de origen solar, pasando por los rayos X usados en medicina hasta los rayos gamma producto de procesos radioactivos.

Las radiaciones ionizantes pueden tener naturaleza corpuscular (chorro de partículas) o electromagnética (ondulatoria), lo que supone una notable diversidad de propiedades (velocidad de propagación, masa, etc.), que les confiere muy distintas posibilidades de aplicación, así como diferente peligrosidad potencial.

*La radiación alfa son partículas pesadas integradas por dos protones y dos neutrones (por lo que pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio) emitidas por la desintegración de átomos de elementos pesados (uranio, radio, radón, plutonio...). Debido a su masa no puede recorrer más que un par de centímetros en el aire, y no puede atravesar una hoja de papel, ni la epidermis. Por el contrario, si se introduce en el cuerpo una sustancia emisora de radiación alfa, por ejemplo en los pulmones, ésta libera toda su energía hacia las células circundantes, proporcionando una dosis interna al tejido sensible (que en este caso no está protegido por la epidermis).

*La radiación beta está compuesta por partículas de masa despreciable (similar a las de los electrones), lo que le confiere un mayor poder de penetración. No obstante, la radiación beta se detiene en algunos metros de aire o unos centímetros de agua, y es detenida por una lámina de aluminio, el cristal de una ventana, una prenda de ropa o el tejido subcutáneo. Sin embargo, puede dañar la piel desnuda y si entraran en el cuerpo partículas emisoras de beta, irradiarían los tejidos internos.

*La radiación gamma es de carácter electromagnético, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y, en consecuencia, mucho mayor energía, por lo que tiene un poder de penetración considerable. En el aire llega muy lejos, y para detenerla se hace preciso utilizar barreras de materiales densos, como el plomo o el hormigón. Desde el momento en el que la radiación gamma entra en una sustancia, su intensidad empieza a disminuir debido a que en su camino va chocando con distintos átomos. En el caso de los seres vivos, de esa interacción con las células pueden derivarse daños en la piel o en los tejidos internos. Los rayos γ son a menudo llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.

*La radiación X es parecida a la gamma, pero se produce artificialmente en un tubo de vacío a partir de un material que no tiene radiactividad propia, por lo que su activación y desactivación tiene un control fácil e inmediato.

Los rayos X, al igual que los rayos γ , tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos γ son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales.

*La radiación de neutrones es la generada durante la reacción nuclear. Los neutrones tienen mayor capacidad de penetración que los rayos gamma, y sólo puede detenerlos una gruesa barrera de hormigón, agua o parafina. Por ello, en las aplicaciones civiles, la generación de la radiación de neutrones se limita al interior de los reactores nucleares.

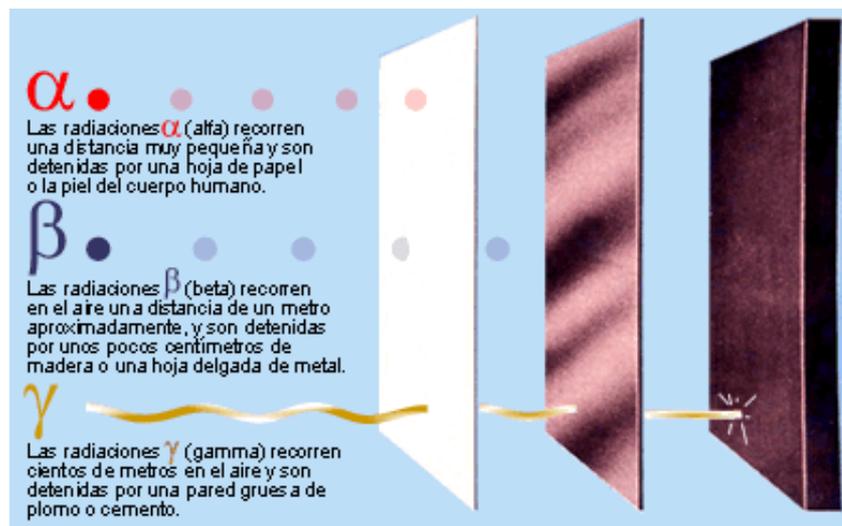


FIGURA 3. CAPACIDAD DE PENETRACIÓN DE LOS RAYOS α , β Y γ EN LA MATERIA

3.4.3 RADIACIÓN GAMMA (γ)

La radiación gamma (γ) es un tipo de radiación electromagnética producida generalmente por elementos radiactivos, procesos subatómicos como la aniquilación de un par positrón-electrón. Este tipo de radiación tan energética también es producida en fenómenos astrofísicos de gran violencia.

Debido a las altas energías que poseen los rayos gamma éstos constituyen un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa o beta. Dada su alta energía pueden causar grave daño al núcleo de las células, por lo que son usados para esterilizar equipos médicos y alimentos.

La energía de este tipo de radiación se mide en Megaelectronvoltios (MeV). Un MeV corresponde a fotones gamma de longitudes de onda inferiores a 10^{-11} m o frecuencias superiores a 10^{19} Hz.

A diferencia de los electrones y otras partículas cargadas, las cuales pierden energía gradualmente a través de varios eventos de transferencia de energía, los fotones γ tienden a perder la mayor parte de su energía a través de interacciones simples.

En términos de ionización, la radiación gamma interactúa con la materia vía tres procesos principales: efecto fotoeléctrico, efecto Compton (dispersión de Compton) y producción de pares.

- ❖ Efecto fotoeléctrico. Describe el caso en donde un fotón gamma interactúa transfiriendo toda su energía a un electrón de un orbital de una capa interna, expulsando dicho electrón del átomo. La energía cinética del fotoelectrón resultante es igual a la energía del rayo gama incidente menos la energía de enlace del electrón. El efecto fotoeléctrico es el mecanismo dominante de la transferencia de energía de los rayos X y rayos gamma con energía por debajo de los 50 keV, pero es mucho menos importante en energías más altas.

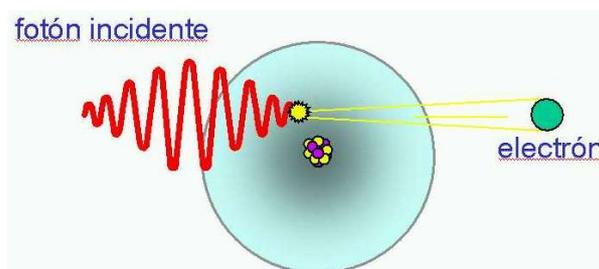


FIGURA 4. EFECTO FOTOELÉCTRICO.

- ❖ Efecto Compton. Es la interacción en la cual un fotón gamma incidente pierde suficiente energía como para causar la expulsión de un electrón de su orbital, el resto de la energía del fotón original es emitida como un nuevo fotón gamma con diferente dirección de emisión del fotón gamma incidente, menor frecuencia, menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia con una mejor disposición para interactuar con los átomos vecinos, hasta que se produce el efecto fotoeléctrico y es absorbido. La probabilidad de la dispersión de Compton disminuye con el aumento de energía del fotón. La dispersión de Compton es el mecanismo principal de la absorción para los rayos gamma en el intervalo de energía intermedia que va de 100 keV a 10 MeV, intervalo del espectro de energía que incluye la mayoría de la radiación gamma presente en una explosión nuclear. La dispersión de Compton es relativamente independiente del número atómico del material absorbente.

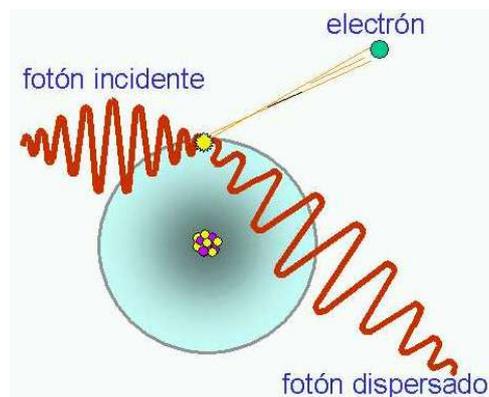


FIGURA 5. ESQUEMA DEL EFECTO COMPTON.

- ❖ Producción de pares: La energía del fotón incidente es espontáneamente convertida en la masa de un par electrón-positrón que se separa rápidamente. Un positrón es

un electrón cargado positivamente. De acuerdo con el proceso que tiene lugar, el fotón incidente debe tener una energía mayor que el total de la masa del par, esto es, mayor que $2mc^2 = 1.02 \text{ MeV}$. Además, el proceso debe tener lugar en el campo coulombico del núcleo (o, aunque menos frecuentemente, en el campo de un electrón). El electrón del par, frecuentemente referido como el electrón secundario, está densamente ionizando.

El positrón tiene un tiempo de vida muy corto, se combina en un plazo de 10^{-8} segundos con un electrón libre. La masa entera de estas dos partículas se convierte entonces en dos fotones gammas con energía de 0.51 MeV cada uno. Los rayos gammas se producen a menudo junto a otras formas de radiación tales como alfa o beta. Cuando un núcleo emite una partícula α o β , el núcleo resultante se mantiene, a veces, en un estado excitado. Puede entonces saltar a un nivel inferior emitiendo un rayo gamma, a menudo de la misma manera que un electrón atómico puede saltar a un nivel inferior emitiendo la radiación ultravioleta.

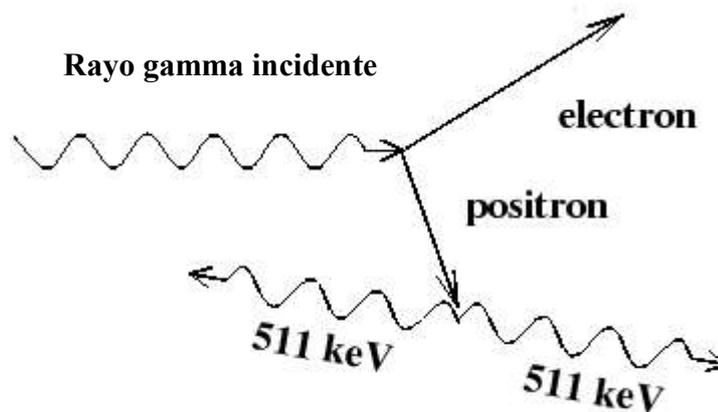


FIGURA 6. ESQUEMA DEL EFECTO DE PRODUCCIÓN DE PARES

3.4.4 FUENTES DE RADIACIÓN

Las fuentes de radiación de alta energía pueden ser divididas en tres grupos: aquellas que emplean isótopos radiactivos naturales o artificiales, las que emplean alguna forma de acelerador de partículas, y los reactores nucleares.

3.4.4.1 ISÓTOPOS RADIATIVOS

Este primer grupo consiste en las clásicas fuentes de radiación, radio y radón, y algunos radioisótopos artificiales como Cobalto-60, cesio-137, y estroncio-90/itrio-90.

Los dos radioisótopos que han sido más extensamente usados como fuente de radiación γ son cobalto-60 y cesio-137. Cobalto-60 es producido por irradiación del isótopo estable de cobalto (^{59}Co) en un reactor nuclear, mientras que el cesio-137 se produce por fisión en un reactor nuclear. Ambos radioisótopos artificiales son relativamente baratos, sin embargo, el cobalto-60 proporciona energía más alta y más penetrante, mientras que la ventaja del cesio-137 es tener una vida media larga por lo que no es necesario reemplazar la fuente frecuentemente.

En la tabla 1 se muestra los diferentes radioisótopos comúnmente usados como fuentes de radiación con sus emisiones características; los rayos β que son emitidos en un espectro de energías muestran el máximo y el promedio, mientras que los rayos γ que son emitidos en energías discretas se muestran en intervalos de kiloelectronvolt y megaelectronvolt bajos.

Isótopo	Vida media	Tipo de energía (MeV) del la principal radiación emitida	
Hidrógeno-3 (tritio)	12.26 años	β , 0.018 (max)	0.0055 (prom)

Estroncio-90 + Itio-90	28.0 años (⁹⁰ Y, 64 h)	β , 0.544 (max) β , 2.25 (max) ^a	0.205 (prom) 0.93 (prom) ^a
Cobalto-60	5.272 años	β , 0.313 (max) γ 1.332 γ 1.173	0.094(prom)
Cesio-137	30.17 años	β , 1.18(max) (5%) β , 0.51(max) (95%) γ 0.662 (83%)	0.24 (prom)

^aPara Itrio-90

TABLA 1. RADIOISÓTOPOS MÁS POPULARES Y SUS EMISIONES.

- Cobalto-60. El cobalto-60 es el más usado como fuente de radiación γ en la actualidad. El cobalto-60 obtenido en un reactor nuclear tiene actividades altas que oscilan entre los 50-100 Ci g⁻¹ Co (1.9-3.7 TBq g⁻¹). El Cobalto-60 es generalmente irradiado en forma de pellets, pequeños lingotes o finos discos de metal.

El cobalto-60 decae predominantemente por emisión de una partícula β de 0.313 MeV lo que hace que entre a un estado excitado de ⁶⁰Ni, el cual pierde energía por emisión en cascada de dos fotones γ con energías de 1.173 y 1.333 MeV, respectivamente (Figura 7.)

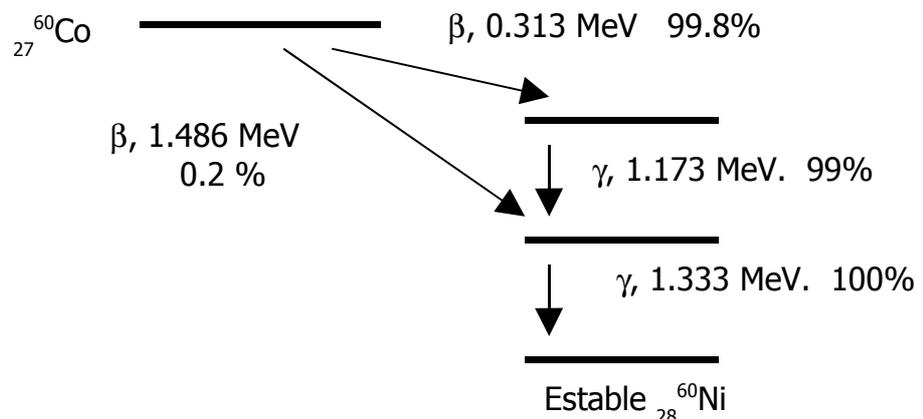


FIGURA 7. ESQUEMA DE DECAIMIENTO DEL Co-60.

Hay muchos diseños disponibles para fuentes de cobalto-60, pero en general se dividen en dos tipos. En el primer tipo el cobalto-60 se localiza cerca de la cavidad que contiene la muestra que será irradiada y todo es rodeado por una masa compacta de blindaje, generalmente plomo. Se proveen también de alguna forma de blindaje movable de manera que la muestra puede ser introducida sin exponerse al radioisótopo. Las fuentes de tipo cavidad son compactas y pueden ser diseñadas para dar uniformidad en la intensidad de radiación a lo largo de la muestra, aunque no se puede variar la intensidad de radiación. La naturaleza del diseño limita el tamaño de la muestra que puede ser irradiada en el volumen de la cavidad.

El segundo tipo de fuentes gamma son para uso comercial al manejar muestras grandes y presentan generalmente la forma de pequeños compartimientos blindados capaces de exponerse a la fuente o fuentes de cobalto-60 cerca del centro del compartimiento. El blindaje está provisto de paredes de concreto con una entrada tipo laberinto; como protección adicional existe una distancia entre la fuente y el personal que opera el equipo. Cuando no está en uso, la fuente se almacena a un nivel por debajo del piso en un contenedor blindado o un hueco con agua.

La fuente tipo compartimiento puede irradiar un volumen mucho mayor de material que la tipo cavidad. La intensidad de radiación puede variar con tan solo acercar o alejar la muestra o de la fuente. Una desventaja es la gran área requerida y el tamaño y peso del blindaje de concreto; sin embargo, la mayoría de fuentes de cobalto-60 son de éste tipo.

- Cesio-137. El cesio-137 es separado de la mezcla de productos obtenidos en un reactor nuclear por fisión. El radioisótopo está disponible en la forma de cloruro con actividades del orden de $25 \text{ Ci g}^{-1} \text{ CsCl}$ (0.93 tBq g^{-1}). Las fuentes de cesio-137 son similares a las de cobalto-60 descritas anteriormente en cuanto a diseño se refiere.

El cesio-137 a diferencia del cobalto-60 tiene una vida media más larga (30.17 años), lo cual le da la ventaja de tener que reemplazar la fuente menos seguido. Sin embargo,

otros muchos factores influyen en la elección de radioisótopos entre los cuales están los siguientes:

- El cloruro de cesio es soluble en agua y si la fuente de ^{137}Cs llegara a dañarse, podría contaminar el agua usada como blindaje.
- La energía de radiación γ del ^{137}Cs (0.66 MeV) es más baja que la proveniente del ^{60}Co (1.25 MeV), lo cual conduce a tener una dosis distribuida menos uniforme en el material irradiado, menor poder de la fuente de radiación¹, y mayor pérdida de radiación debido a la auto absorción de la fuente.
- El costo de los dos radioisótopos por megacurie es aproximadamente el mismo, sin embargo, la fuente de radiación de cobalto-60 es más económica.

3.4.4.2 MÁQUINAS DE RAYOS X Y ACELERADORES DE PARTÍCULAS

Aceleradores de partículas de alta energía que fueron desarrollados para investigaciones nucleares, frecuentemente se han usado en el estudio de problemas de química de radiaciones. Para propósitos de química de radiaciones, los aceleradores son una buena opción ya que pueden producir una intensa gama de radiación a energías moderadas. Los aceleradores pueden ofrecer a menudo un orden de magnitud más grande que los disponibles de fuentes de radioisótopos. Las máquinas de rayos X, aceleradores Van de Graff, y aceleradores lineales han sido usados más frecuentemente en química de radiaciones.

Generadores de Rayos X. Como ya se mencionó, los rayos X son radiación electromagnética en una gama de longitudes de onda de 3×10^{-9} a 3×10^{-11} cm. A diferencia de las fuentes radiactivas, las fuentes de rayos X pueden encenderse o apagarse cuando se necesite. Esta característica, a primera vista trivial, hace que el manejo de cada tipo de fuente sea muy distinto, y que las precauciones para protegerse de la radiación también lo sean.

Los generadores de rayos X funcionan con base en el hecho de que, cuando un haz de electrones es frenado en un material, emite radiación electromagnética (fotones) principalmente de longitudes de onda correspondientes a los llamados rayos X. Un

¹ La energía de la fuente ^{60}Co es 14.84 kW MCi⁻¹; mientras que para la fuente de ^{137}Cs es 3.32 kW MCi⁻¹.

generador de rayos X consta de un bulbo de vidrio a alto vacío, con dos electrodos a los que se conecta un alto voltaje. El electrodo negativo, o cátodo, contiene un filamento emisor de electrones y es de forma tal que los electrones emitidos se enfocan en una pequeña región del ánodo, o electrodo positivo.

Aceleradores de partículas. Los aceleradores son máquinas que comunican de manera controlada una velocidad previamente determinada a una partícula microscópica cargada. Existen aceleradores de partículas negativas, como los electrones, y aceleradores de partículas positivas, como los protones y las partículas alfa. Según la velocidad que adquieran las partículas luego de acelerarse, estos aparatos pueden ser de baja, mediana o alta energía. Finalmente, si la aceleración actúa siempre en la misma dirección, el acelerador es lineal.

Todos los aceleradores se basan en el mismo principio: habrá de producirse un campo eléctrico que acelere a las partículas cargadas. Esto se logra cargando dos placas con cargas de signo opuesto. Según la ley de Coulomb, la partícula que ha de acelerarse será repelida por la placa cargada con el mismo signo de la carga que tiene la partícula, y atraída por la otra placa. Para que el sistema sea eficiente, se deberán evitar los choques indeseados de la partícula acelerada lo cual implica vaciar la región entre las placas, extrayendo la mayor cantidad de moléculas posible, en otras palabras, los aceleradores deben trabajar "al vacío".

3.4.4.3 IRRADIADORES DE RAYOS GAMMA

Los irradiadores con material radiactivo son máquinas útiles para llevar a cabo los procesos inducidos por la radiación ionizante para uso industrial o para apoyo de la investigación científica. El desarrollo y empleo de estos irradiadores ha sido muy importante ya que ha generado modificaciones trascendentes en las legislaciones de diversos países y la adopción de nuevas normas.

Además de su importancia industrial, su impacto en la investigación creció rápidamente. Se ha desarrollado mucho trabajo, el cual continúa, sobre el blindaje adecuado para la instalación de irradiadores de distintas capacidades y usos, así como, los problemas en la medición de la dosis absorbida en los productos de diferentes densidades, el desarrollo de dosímetros para bajas y altas dosis, etcétera.

El diseño de los irradiadores se ha dado en función de las necesidades. Así, por ejemplo, los hay móviles para que se puedan desplazar, otros son relativamente pequeños y con autoblandaje –conocidos como los “gammacell”, con peso aproximado de cinco toneladas– que se utilizan comúnmente en laboratorios de investigación, hasta los de tipo semi-industrial e industrial con capacidades de trabajo diario de varias toneladas de procesamiento de productos inorgánicos y orgánicos.

3.4.4.4 FUENTE DE RADIACIÓN GAMMABEAM 651 PT

La fuente de irradiación con la que se cuenta en el Instituto de Ciencias Nucleares, que se ocupó en la irradiación del presente trabajo, es de Cobalto-60 modelo Gammabeam 651 PT, diseñado para estudios de investigación de irradiaciones a escala semi-industrial. Fue adquirido de Nordion International Inc. en 1986.

El material radiactivo del Gammabeam está ensamblado en doble barra de acero inoxidable tipo C-188 sellada, que evita el contacto directo con el blindaje biológico (agua desionizada) y con las muestras de laboratorio o los productos industriales. El manejo de las barras con Co-60 se opera de manera remota a través de una consola y una llave clave de acceso. Los productos o muestras a irradiar pueden colocarse por tiempos predeterminados con el fin de alcanzar la dosis deseada, y pueden obtenerse dosis variables seleccionando el número de fuentes, sus posiciones o alturas respecto del piso o distancia respecto al centro de las mismas.

El irradiador GB651 PT tiene las condiciones de operación y sistemas de alarmas para mantener la seguridad radiológica en la instalación radiactiva. Las partes principales del GB651 PT se muestran en la Fig. 7, en la que se señalan:

1. Alberca de almacenamientos de las fuentes de cobalto-60.
2. Cuarto o cámara de irradiación.
3. Mecanismo para el movimiento de las fuentes.
4. Laberinto de acceso a la cámara de irradiación.
5. Consola de control.
6. Posición de las fuentes.
7. Cuarto de compresores de aire, filtro de aire, planta purificadora de agua para la alberca, y tableros de control.

Las paredes que sirven de blindaje a la cámara de irradiación están diseñadas para una carga de hasta 200 kCi de actividad, con una densidad de concreto de 2.36 gm/cm^3 .

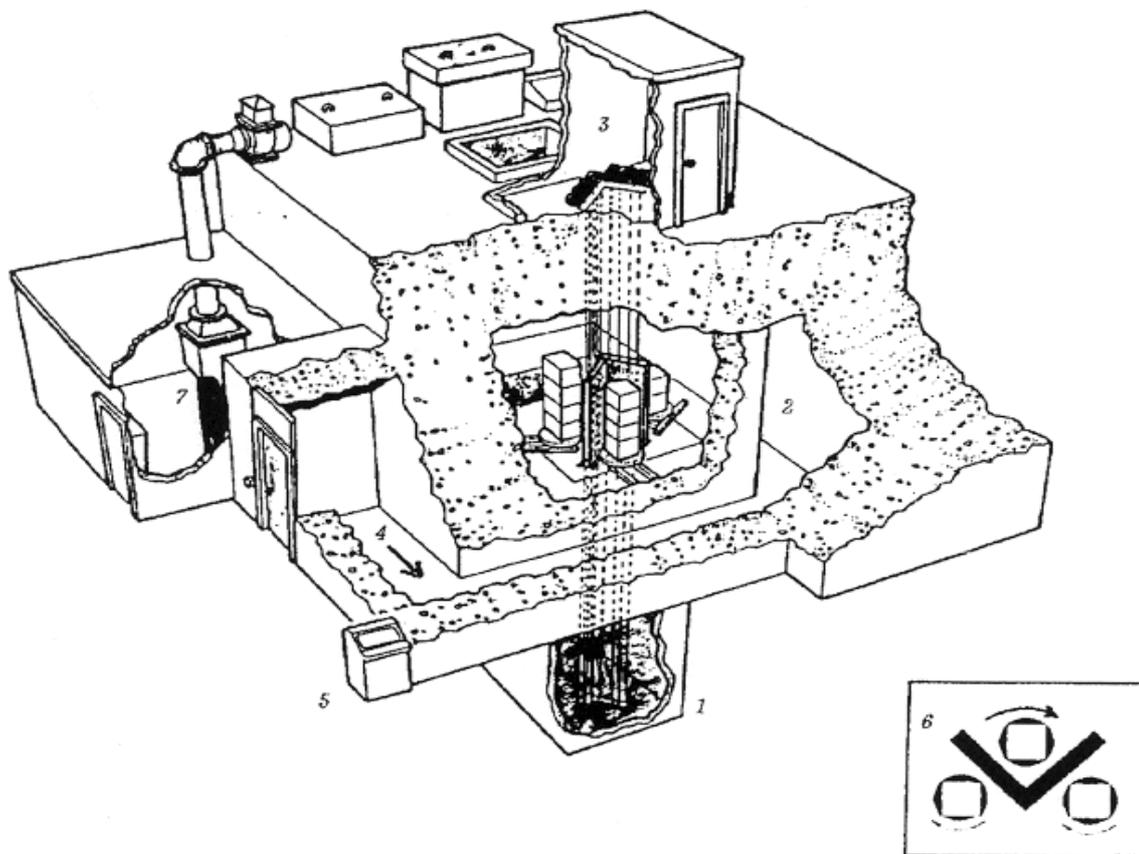


FIGURA 8. DESCRIPCIÓN DEL IRRADIADOR GAMMA-BEAM 651PT.

La exposición exterior a la cámara de irradiación está en los límites establecidos por la Agencia Internacional de Energía Atómica y de la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias de México.

3.4.5 UNIDADES DE RADIACIÓN

En la evaluación del grado e intensidad de radiación en Química de radiaciones se usan los conceptos de dosis (dosis de absorción y dosis de exposición), e intensidad de dosis.

Un Roentgen (R) es la cantidad de rayos X o radiación γ (con una energía de partícula de más de 3 MeV) que pasa continuamente a través de 1 cm^3 de aire seco atmosférico a condiciones normales de presión y temperatura (0.001293 g) que genera 2.08×10^9 pares de iones.

En un gramo de aire 1 R corresponde a 87.7 erg ó 5.5×10^{13} eV

El equivalente de energía de 1 R en aire es 5.5×10^7 MeV/g

En unidades del S.I. $1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg} \text{ } ^{(2)}$

La Dosis de absorción ionizante es la energía absorbida de la radiación ionizante por unidad de masa de material. Las unidades son el rad y el Gray.

Un rad es la dosis de radiación que resulta de la absorción de 100 ergios por gramo de materia. En esta forma, iguales intensidades de radiación en un campo dado pueden proporcionar diversas cantidades de energía a 1 gramo de diferentes materiales, según sea su densidad o capacidad para absorber radiaciones.

El Gray (S.I.) es la cantidad de radiación absorbida que disipa 1 Joule de energía por kilogramo de material.

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$$

$$1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy} = 0.01 \text{ MGy}$$

El intervalo de dosis usada en Química de Radiaciones de polímeros es de 10^{-10} - 10^6 Gy

La Intensidad de dosis de radiación absorbida o simplemente intensidad de dosis de radiación, es la velocidad a la cual se transfiere energía a un material por media de radiación. La unidad del S. I. es el Gray por segundo.

$$1 \text{ rad/s} = 0.01 \text{ Gy/s}$$

$$1 \text{ Mrad/h} = 10 \text{ kGy/h}$$

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

3.5 EFECTO DE LA RADIACIÓN EN POLÍMEROS

3.5.1 INTRODUCCIÓN

La irradiación ionizante de polímeros conduce a la formación de intermediarios muy reactivos: radicales libres, iones y moléculas excitadas. Éstas son las fuentes de otras

² Donde C es Coulomb.

transformaciones químicas dando por resultado cambios fundamentales en la estructura química y , por lo tanto, en las propiedades de los polímeros. El grado de esas transformaciones depende de la naturaleza del polímero y de las condiciones del tratamiento que se le dé antes y después de la irradiación.

La química de radiaciones en polímeros como un tema incluye las siguientes secciones:

- A. Polimerización inducida por radiación: Formación de polímeros por la irradiación de monómeros.
- B. Transformaciones químicas por radiación en sistemas poliméricos las cuales incluyen:
 - a) Copolimerización de injerto inducida por radiación
 - b) Reticulación inducida por radiación
 - c) Radiólisis de polímeros provocando degradación y rompimiento de cadenas
 - d) Transformaciones de los polímeros debidas a (o intensificadas por) la radiación ionizante.
- C. Protección de polímeros contra la radiación y su resistencia a ésta.

Se sabe que la radiación ionizante conduce a la estructurización del polímero o a su degradación.

La producción de polímeros de injerto es un excelente ejemplo de la capacidad de la radiación para iniciar reacciones en estado sólido. En los materiales injertados, una base polimérica, con unidades monoméricas A, han sido ligadas a un numero de sitios, cadenas laterales, cada una abarcando cierto numero de unidades monoméricas B. Las propiedades fisicoquímicas del polímero A y del polímero B pueden ser completamente diferentes de modo que la combinación vía enlaces químicos primarios puede ser de gran importancia.

3.5.2 COPOLIMERIZACIÓN DE INJERTO POR RADIACIÓN

El método químico de radiación es universal porque puede ser usado para generar algún centro activo y obtener diferentes combinaciones de polímeros y materiales poliméricos para algún sustrato. Otra ventaja de la polimerización inducida por radiación es la ausencia de uso de catalizador y, por consecuencia no hay que removerlo.

La copolimerización de injerto es una modificación química de polímeros que involucra la formación en estos polímeros de cadenas ramificadas de monómeros de otro tipo, como resultado de la formación de injertos poliméricos. El polímero inicial usado para la modificación por injerto es llamado sustrato o soporte.

Los copolímeros de injerto combinan las propiedades características de los correspondientes polímeros, mientras que los copolímeros de bloque generalmente revelan un promedio de las características de ambos polímeros.

La copolimerización de injerto puede ser llevada a cabo no sólo con un monómero, sino que también con dos o más monómeros. La copolimerización de injerto es uno de los métodos de modificación de polímeros y materiales poliméricos más prometedores.

La copolimerización de injerto iniciada por radiación involucra dos procesos simultáneos o consecutivos en los cuales los sitios activos son formados por radiación en la superficie o cerca de ella, seguida de la polimerización de los monómeros en los sitios activos.

3.5.3 MÉTODOS DE COPOLIMERIZACIÓN DE INJERTO INICIADA POR RADIACIÓN

Hay tres métodos principales de copolimerización de injerto iniciada por radiación.

3.5.3.1 MÉTODO DIRECTO

En esta técnica el monómero, el cual puede estar como gas o vapor, líquido, o en solución, es irradiado en contacto con el polímero en aire, o aún mejor, bajo atmósfera inerte. El polímero es generalmente irradiado con exceso de monómero, pero son posibles muchas

variaciones y el polímero puede, por ejemplo, ser impregnado con monómero antes de la irradiación.

Una de las principales desventajas del método directo es la formación de homopolímero el cual, generalmente, es un producto indeseable.

El injerto predomina si el rendimiento de radicales provenientes del monómero es considerablemente menor que el rendimiento de los radicales provenientes de la cadena polimérica. También predomina el injerto si el polímero es tratado antes de la irradiación (por ejemplo hinchamiento) con una solución del monómero en solvente sensible a la radiación. Una tercera forma de facilitar el injerto es por la adición de ciertos compuestos como ácidos (por ejemplo ácido sulfúrico), sales inorgánicas (por ejemplo perclorato de litio), urea, y monómeros polifuncionales.

3.5.3.2 MÉTODO DE PREIRRADIACIÓN.

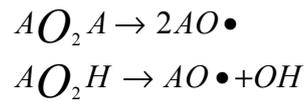
En este procedimiento la estructura polimérica es irradiada en ausencia de aire (puede ser en vacío o bajo una atmósfera de gas inerte) y subsecuentemente se lleva a cabo el injerto cuando el monómero es colocado en contacto con el polímero irradiado en estado líquido o gaseoso.

Mientras que la ausencia de homopolimerización es una de las ventajas de éste método, entre las desventajas esta la posible degradación de la estructura polimérica, dependencia significativa de la temperatura, dependencia de la cristalinidad del polímero y comparativamente un bajo grado de injerto.

La técnica de preirradiación puede ser usada para injertar monómeros en materiales inorgánicos.

3.5.3.3 MÉTODO DE PREIRRADIACIÓN OXIDATIVA.

En esta técnica también se lleva a cabo la preirradiación del polímero, pero en presencia de aire u oxígeno lo cual hace que los macroradicales formados se conviertan en peróxidos e hidroperóxidos. Cuando el polímero es irradiado se calienta en presencia del monómero (pero en ausencia de aire), los peróxidos (AO_2A) e hidroperóxidos (AO_2H) se descomponen



para dar macroradicales (AO•) los cuales sirven como sitios activos para la polimerización de injerto. Los peróxidos e hidroperóxidos también pueden iniciar el injerto cuando son descompuesto por exposición a la luz ultravioleta.

Una ventaja de éste método es la posibilidad de almacenar el polímero irradiado por un tiempo considerable antes de empezar el injerto. La desventaja es que los radicales hidroxilo (•OH) inducen a la homopolimerización del monómero.

3.5.4 EFECTO DE LA RADIACIÓN EN EL POLITETRAFLUORETILENO.

La radiación de alta energía, tal como rayos X o gamma y haz de electrones acelerados, produce degradación mediante rompimiento de las uniones carbono-carbono de la cadena a través de la ionización y emisión de radicales. Con dosis de 10 Mrad en presencia de nitrógeno reducirá el esfuerzo a la tensión a la mitad. En aire sólo se requiere un Mrad para obtener lo anterior. Se utilizan dosis más altas para producir micro polvos. La radiación puede actualmente incrementar el peso molecular si se lleva a cabo a temperaturas por encima de la transición cristalina donde la movilidad de las cadenas deja preferentemente parejas de radicales que pueden combinarse entre sí.

El politetrafluoretileno (PTFE) ha sido clasificado durante muchos años como un polímero que experimenta rompimiento en su cadena principal cuando es irradiado. Las propiedades mecánicas se deterioran con una pequeña dosis de irradiación a temperatura constante dando como resultado la reducción de su peso molecular. La poca estabilidad a la radiación a sido explotada por un reciclaje significativo de desechos de PTFE en micro polvos de bajo peso molecular. En estudios recientes el PTFE fue descrito como un polímero que se retícula mediante radiación ionizante en una atmósfera libre de oxígeno y una temperatura arriba de su punto de fusión. Donde se asume que la radiación puede influenciar principalmente la parte amorfa del PTFE. Por lo tanto, el efecto de la irradiación en PTFE altamente cristalino (a temperatura constante) tiene que ser más pequeño que en el PTFE amorfo (en la temperatura de fusión). Adicionalmente más cambios cualitativos se esperan con la irradiación de PTFE fundido.

En estudios previos sobre los efectos de la temperatura de irradiación en materiales poliméricos fluorinados fue se determino que el PTFE reticulado puede ser obtenido por irradiación de éste en su estado fundido en una atmósfera libre de oxígeno. A pesar del hecho de que el PTFE es extremadamente sensible a la radiación ionizante y que es degradado rápidamente a través de rompimiento en su cadena principal a bajas temperaturas, el PTFE reticulado muestra extraordinarias mejoras en su resistencia a la radiación a temperatura constante, y en sus propiedades mecánicas tales como en su rendimiento al esfuerzo y su modulo de Young en comparación con las propiedades del PTFE no reticulado. La transparencia en la región de luz visible ha sido también mejorado debido a la disminución de los componentes cristalinos.

3.6 SISTEMAS POLIMÉRICOS INTELIGENTES

3.6.1 INTRODUCCIÓN

Las macromoléculas en general son componentes básicos en la vida de cualquier sistema orgánico. Dado su valor científico e industrial se han desarrollado polímeros sintéticos en afán de igualar a los biopolímeros y sus propiedades

Uno de los logros más recientes es la obtención de un sistema polimérico que presenta respuesta a algún estímulo, el cual es un proceso común para los biopolímeros en organismos vivos. Las características de los biopolímeros se basan en las interacciones altamente cooperativas, que pueden proporcionar las fuerzas impulsoras significativas para respuestas causadas por pequeños cambios ambientales.

El término “polímeros inteligentes” se refiere a los sistemas poliméricos que presentan cambios físicos o químicos en respuesta a pequeños cambios externos en las condiciones ambientales (estímulos físicos o químicos). Otros nombres con los que han sido llamados los polímeros “inteligentes” (intelligent) han sido estímulo-responsivos (stimuli-responsive), listos (smart), ambientalmente sensibles (environmentally sensitive), y estímulo-sensibles (stimuli-sensitive).

Dichos sistemas poliméricos son capaces de reconocer un estímulo como una señal, cuantificar la magnitud de ésta señal, y entonces cambiar su conformación en respuesta directa al estímulo. Aquellos estímulos pueden ser clasificados como cualquier estímulo físico o químico los cuales son listados en la Tabla 2.

Estímulos ambientales	
	Temperatura
3.7	pH
3.8	Iones
3.9	Campos eléctricos
3.10	Solventes
3.11	Reactantes
3.12	Luz o UV
3.13	Estrés
3.14	Reconocimiento
3.15	Campos magnéticos

TABLA 2. ESTÍMULOS AMBIENTALES A LOS QUE RESPONDEN LOS POLÍMEROS INTELIGENTES.

Estímulos químicos, tales como pH, factores iónicos y agentes químicos, cambian las interacciones entre las cadenas del polímero o entre las cadenas poliméricas y solventes a niveles moleculares. Estímulos físicos, como son temperatura, campos eléctricos o magnéticos, y estrés mecánico, afectan el nivel de varias fuentes de energía y altera las interacciones moleculares. Las diferentes respuestas a estos estímulos se enumeran en la Tabla 3.

Las respuestas obtenidas de los sistemas poliméricos son usadas ampliamente en diversas aplicaciones tales como liberación de fármacos, biotecnología y cromatografía.

Las respuestas de los polímeros inteligentes pueden causar cambios en
• Fase
• Forma
• Óptica
• Mecánica
• Campos eléctricos
• Energías superficiales

-
- Velocidades de reacción
 - Velocidades de permeación
 - Reconocimiento
-

TABLA 3. RESPUESTAS DE LOS POLÍMEROS INTELIGENTES.

Algunos sistemas han sido desarrollados para combinar dos o más mecanismos estímulo-responsivos en un sistema polimérico, por ejemplo, los sistemas sensibles a la temperatura pueden también responder a cambios de pH. Recientemente los estímulos de tipo bioquímico han sido considerados como otra categoría, los cuales involucran respuestas de antígenos, enzimas, ligandos y agentes bioquímicos.

3.6.2 FORMAS FÍSICAS DE POLÍMEROS INTELIGENTES

Los polímeros inteligentes han sido utilizados en varias formas físicas que se enumeran a continuación:

- i. Hidrogeles reticulados (permanentes)
- ii. Hidrogeles reversibles
- iii. Micelas
- iv. Interfaces modificadas
- v. Soluciones conjugadas

Los hidrogeles están formados en una red tridimensional de cadenas poliméricas, donde algunas partes están solvatadas por moléculas de agua, pero las demás partes están química o físicamente ligadas a otra. Dicha estructura presenta una propiedad muy interesante que es la capacidad de hinchamiento, pero no se disuelve en la solución acuosa en donde se encuentre.

Por lo tanto, los hidrogeles pueden venir de una red reticulada de polímeros hidrofílicos en agua pues el significado del prefijo “hidro” es “acuoso” y mantienen su estructura tridimensional después de absorber grandes cantidades de agua e hincharse. Basándose en estas redes reticuladas de hidrogeles, las dimensiones de los polímeros inteligentes puede ser cambiadas dramáticamente por un fenómeno de hidrofobicidad-hidrofílicidad en la

estructura molecular de las cadenas de polímero hinchado. Este tipo de hidrogeles tienen una estructura de red reticulada conteniendo el componente estímulo-respuesta en las cadenas del polímero, las cuales causan el dramático hinchamiento-deshinchamiento de acuerdo a la magnitud del estímulo.

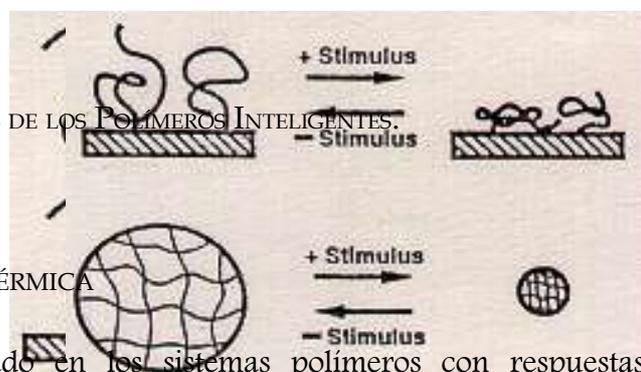
Estos hidrogeles estímulo-respuestas pueden ser reversibles mostrando una transición solución-gelación alterando las interacciones hidrofóbicas de las áreas reticuladas en un sistema acuoso.

Las micelas poliméricas pueden ser otra forma de sistemas poliméricos inteligentes. Las micelas se forman por agregación de bloques o polímeros modificados en medio acuoso, y originadas por un efecto hidrofóbico.

Las matrices superficiales, tales como polímero, sílice, y metal, pueden ser funcionalizadas con polímeros estímulo-responsivos para producir interfaces altamente sensitivas entre fases sólidas y líquidas (generalmente agua). El poseer interfases modificadas puede darnos un sistema dinámico de apagado y encendido por el cambio hidrofóbico-hidrofílico de la superficie y el tamaño de poro de las membranas.

La solubilidad de un polímero inteligente puede ser controlada por el cambio de estímulo. Como resultado de esto los materiales conjugados pueden ser modificados para obtener solubilidades estímulo-responsivas. La conjugación puede ser obtenida mediante enlaces covalentes o enlaces secundarios tales como interacciones hidrofóbicas y fuerzas electrostáticas. La actividad de los materiales conjugados depende de los cambios hidrofílicos e hidrofóbicos de la cadena polimérica inducidos por un estímulo.

FIGURA 9. FORMAS FÍSICAS DE LOS POLÍMEROS INTELIGENTES.



3.6.3 POLÍMEROS CON RESPUESTA TÉRMICA

La temperatura es el estímulo más usado en los sistemas poliméricos con respuestas ambientales. Una de las propiedades que hacen especiales a los polímeros responsivos a los cambios de temperatura es la presencia de una temperatura de solución crítica. La

temperatura de solución crítica es la temperatura a la cual las fases de polímero y solución (o de otro polímero) son alteradas en función de su composición. Si la solución polimérica (en su mayoría agua) tiene una fase por debajo de una temperatura específica, la cual depende de la concentración de polímero, y se separa en dos fases por encima de esta temperatura, se dice que dicho polímero tiene una Temperatura de Solución Crítica (Lower Critical Solution Temperature), la temperatura mas baja de separación de fases en una gráfica concentración-temperatura. Un colapso intramolecular ocurre antes de la agregación intermolecular a través de la LCST y el colapso de las cadenas individuales del polímero aumenta la dispersión de la luz en la solución, esto es, que aumenta la turbidez. Hay una separación de fases entre las moléculas de polímero colapsado y el agua expulsada seguida del punto de nube.

Además de la relación entre el polímero y las moléculas de agua hay otra característica importante de los polímeros con respuesta a la temperatura, ésta es la interacción intermolecular en medio acuoso la cual puede crear contracción del hidrogel, agregación micelar o reticulación física.

Generalmente hay dos tipos de fuerzas intermoleculares que son considerables: puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas. Un ejemplo de asociación intermolecular basada en puentes de hidrogeno es la existente entre diferentes grupos laterales la cual puede ser controlada por temperatura; por éste mecanismo han sido reportados casos de hinchamiento y deshinchamiento de hidrogeles alrededor de una temperatura crítica. Por otro lado, la asociación intermolecular puede ser controlada por el balance de interacciones hidrofóbicas y temperatura.

3.6.3.1 CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS CON RESPUESTA A LA TEMPERATURA

Los polímeros con respuesta térmica se han agrupado en tres grandes grupos: polímeros basados en la LCST, polímeros basados en equilibrio amfifílico y biopolímeros y polipéptidos artificiales.

El grupo funcional representativo de los polímeros con respuesta térmica que presentan una LCST es la poli(N-acrilamida) y sus derivados. La Figura 10 muestra poliamidas N-sustituidas con su respectivo grupo sustituyente.

La poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) (Figura 10 a) es el polímero térmicosensitivo más ampliamente usado puesto que exhibe un claro cambio de fase (LCST) en agua

aproximadamente a 32 °C. El comportamiento del PNIPAAm ha sido estudiado no solo para comprender su mecanismo de acción sino también para desarrollar aplicaciones tecnológicas específicas.

Poli(N,N'-dietilacrilamida) (PDEAAm) (Figura 10 b), el cual tiene una LCST entre 25 y 35 °C, es otro polímero termosensible muy popular.

El poli(2-carboxi-isopropilacrilamida) (PCIPAAm) (Figura 10 c) está compuesta por un grupo vinilo, un grupo isopropilacrilamida y un grupo carboxil lo cual le da dos beneficios; la respuesta en función de la temperatura, como el PNIPAAm y la funcionalidad adicional en sus grupos injertados.

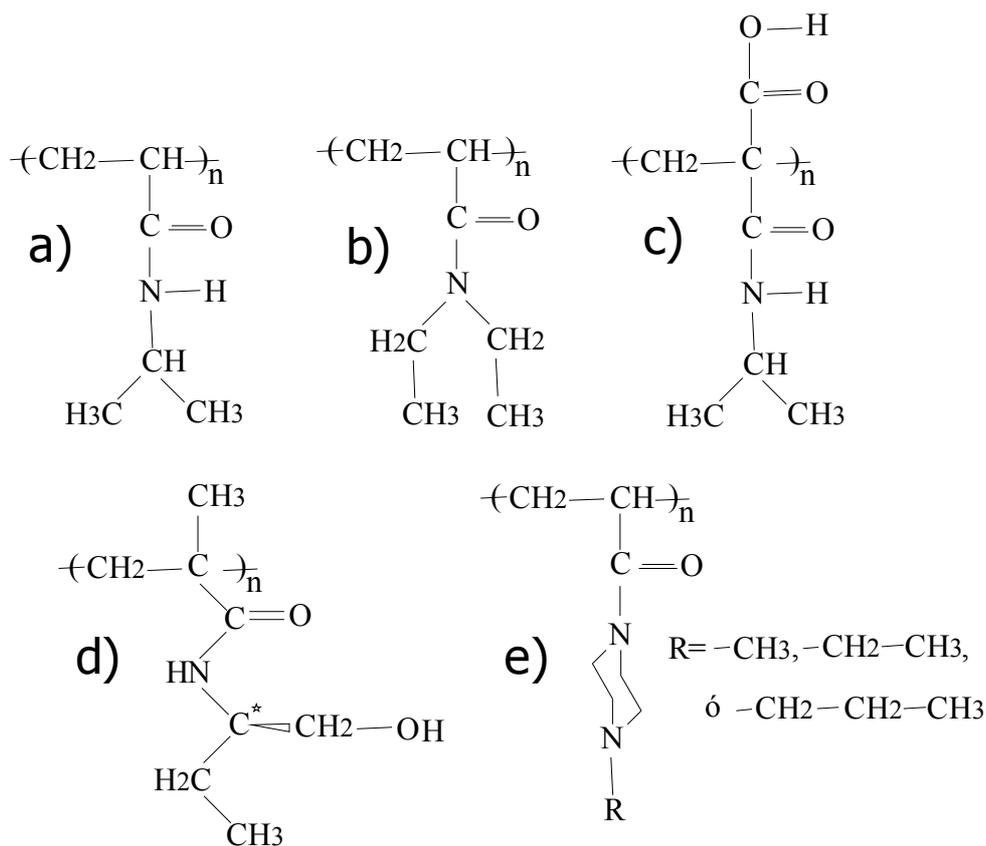


FIGURA 10. POLI(N-ACRILAMIDA SUSTITUIDA) QUE MUESTRAN UNA LCST.

A) POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA) (PNIPAAm); B) POLI(N,N'-DIETILACRILAMIDA) (PDEAAm); C) POLY(2-CARBOXIISOPROPILACRILAMIDA) (PCIPAAm); D) POLI(N-(L)-(1-HIDROXIMETIL) PROPILMETACRILAMIDA) (P(L-HMPMAAm)); E) POLI(N-ACRILÓIL-N'-ALQUILPIPERAZINA).

Otros polímeros sintéticos con respuesta a la temperatura, que presentan una LCST, se muestran en la Tabla 4. Sin embargo, dichos polímeros han sido menos estudiados que los poli(N acrilamida sustituidos), sobre todo el PNIPAAm.

**Otros polímeros sintéticos con
respuesta a la temperatura y que
presenta una LCST**

Poli(N-vinilisobutilamida)
Poli(vinilmetileter)
Poli(N-vinilcarpolactama)
Poli(dimetilaminoetil metacrilato)

TABLA 4. POLÍMEROS QUE TAMBIÉN MUESTRAN UNA LCST.

3.6.3.2 N-ISOPROPILACRILAMIDA

El PNIPAAm es de los polímeros más estudiados a partir del año de 1955, debido a su respuesta termoreversible que ocurre dentro de los límites de la temperatura ambiente y, quizá lo más relevante de dicha propiedad, ligeramente inferior a la temperatura corporal (33°C). La LCST puede ser modelada para la aplicación deseada por variar parámetros tales como:

1. Concentración de las sales.
2. copolimerización y relación porcentual de la misma, así como los monómeros involucrados.
3. pH del medio.

Tiene temperatura de transición vítrea (T_g) entre 85 y 130 °C. El grupo amida es hidrofílico, mientras el grupo isopropil es hidrofóbico. En general la incorporación de comonómeros hidrofóbicos tiende a bajar el punto de LCST, mientras que la incorporación de hidrofílicos o comonómeros ionizables lo incrementa. La teoría de mayor aceptación para explicar la respuesta arriba mencionada nos dice que: “la transición es debida al reordenamiento del enlace hidrógeno de la red debido al calentamiento, así como de las interacciones hidrofóbicas cuando aumenta la temperatura”. Pero de hecho, este mecanismo no está del todo comprendido, no obstante un buen número de experimentos y teorías desarrolladas. Debido a estas propiedades se tiene que el polímero es soluble en agua fría, pero no en agua caliente, así como en otros solventes orgánicos como el alcohol metílico, el tetrahidrofurano (THF) y dimetilsulfóxido (DMSO).

Los geles de NIPAAm se han utilizado para la liberación de medicamentos y bioseparaciones. El copolímero obtenido por radiación de NIPAAm con N-acrilosuccinamida se ha usado para inmovilización de proteínas, enzimas y anticuerpos. El injerto de NIPAAm (por método directo) sobre películas de goma de silicón fue utilizado para anclar células epiteliales debajo de 32 °C.

3.6.4 POLÍMEROS CON RESPUESTA AL pH

Una conformación de respuesta al pH con los cambios de solubilidad es un comportamiento común en los biopolímeros. Los polímeros con respuesta al pH contienen grupos funcionales ionizables que pueden aceptar y donar protones en respuesta al cambio de pH en el ambiente. Así cuando se presentan cambios ambientales en el pH, el grado de ionización en un polímero con grupos ionizables débiles es dramáticamente alterado; este pH específico es llamado pK_a . El cambio rápido en la carga neta de grupos injertados causa una alternación del volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas. Entonces, la transición de un estado colapsado a un estado expandido se explica por la presión osmótica ejercida por los contraiones móviles neutralizando las cargas de la red. Los polímeros contienen grupos ionizables en su estructura que provienen de polielectrolitos en el sistema acuoso.

Hay dos tipos de polielectrolitos que responden al cambio en el pH; poliacidos débiles y polibases débiles. El grupo ácido representativo de los poliacidos es el grupo carboxílico. Los poliacidos débiles tales como el poli(ácido acrílico) (PAAc) aceptan protones a pH bajo y donan protones en pH alto y neutro. Por otro lado, polibases como poly(4-vinilpiridina) es protonada a pH alto y ionizada positivamente a pH bajo y neutro. Por lo tanto, para tener una selección apropiada entre los poliacidos y las polibases se debe considerar la aplicación deseada. Aunque un sistema reticulado homopolimérico de polielectrolitos débiles pudo mostrar comportamiento de respuesta al pH, la mayoría de los sistemas poliméricos con respuesta al pH se diseñan combinando dominios funcionales para controlar las características de respuesta al pH. Estos polímeros hidrofóbicamente modificados mantienen un equilibrio sensible a las cargas de repulsión y las interacciones hidrofóbicas. Cuando los grupos ionizables son protonados y las fuerzas electrostáticas de repulsión desaparecen dentro de la red polimérica, dominan las propiedades hidrofóbicas, introduciendo efectos hidrofóbicos que causan agregación de las cadenas poliméricas provenientes del ambiente en el que están disueltas. También el otro mecanismo colapsante

de los sistemas poliméricos pH-responsivos se basa en los puentes de hidrógeno entre el hidrógeno en el grupo protonado y un átomo electrón-donante (por ejemplo oxígeno o nitrógeno) en los otros grupos funcionales, cuando los grupos ionizables son descargados.

3.6.4.1 CLASIFICACIÓN DEL LOS POLÍMEROS CON REPUESTA AL PH

Los polímeros con respuesta al pH se clasifican en 3 grupos: poliácido, polibases y finalmente biopolímeros y polipéptidos artificiales.

Los poliácidos débiles, que experimentan una transición ionización/desionización alrededor de pH 4-8, se utilizan como polímeros pH-responsivos. Los poliácidos con grupo carboxílico y pK_a de 5 a 6, son los más representativos de los poliácido débiles; entre ellos se encuentra el poly(ácido acrílico) (PAAc) (Fig. 11 a) y el poli(ácido metacrílico) (PMAAc) (Fig. 1 b), han sido los poliácidos más reportados como polímeros inteligentes con respuesta al pH.

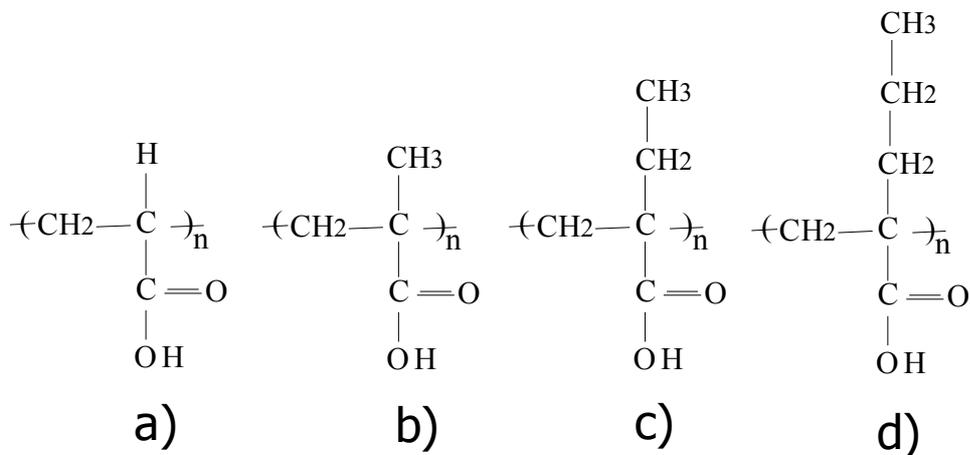


FIGURA 11. GRUPO REPRESENTATIVO DE LOS POLIÁCIDOS pH-RESPONSIVOS.
 A) POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) (PAAc); B) POLI(ÁCIDO METACRÍLICO) (PMAAc),
 C) POLI(ÁCIDO 2-ETIL ACRÍLICO) (PEAAc); D) POLI(ÁCIDO 2-PROPIL ACRÍLICO)

Sus grupos carboxílicos aceptan protones a pH bajo, mientras que los donan a pH alto, por lo que son transformados en polielectrolitos a pH alto con fuerzas de repulsión electrostáticas entre las cadenas moleculares. Esto, junto con las interacciones hidrofóbicas,

le da una mayor fuerza para dominar la precipitación/solubilización de cadenas moleculares, hinchamiento/deshinchamiento de los hidrogeles, o características hidrofóbicas/hidrofílicas de las superficies.

Poli(N,N'-dimetil aminoetil metacrilato) (PDMAEMA) (Figura 12 a) y poli(N,N'-dietil aminoetil metacrilato) (PDEAEMA) (Figura 12 b) son ejemplos de polibases pH-responsivas. Otro polímero que presenta sensibilidad al pH es el poli(4 ó 2-vinilpiridina) (PVP) (Fig. 12 c) al igual que el poli(vinil imidazol) (PVI) (Figura 12 d).

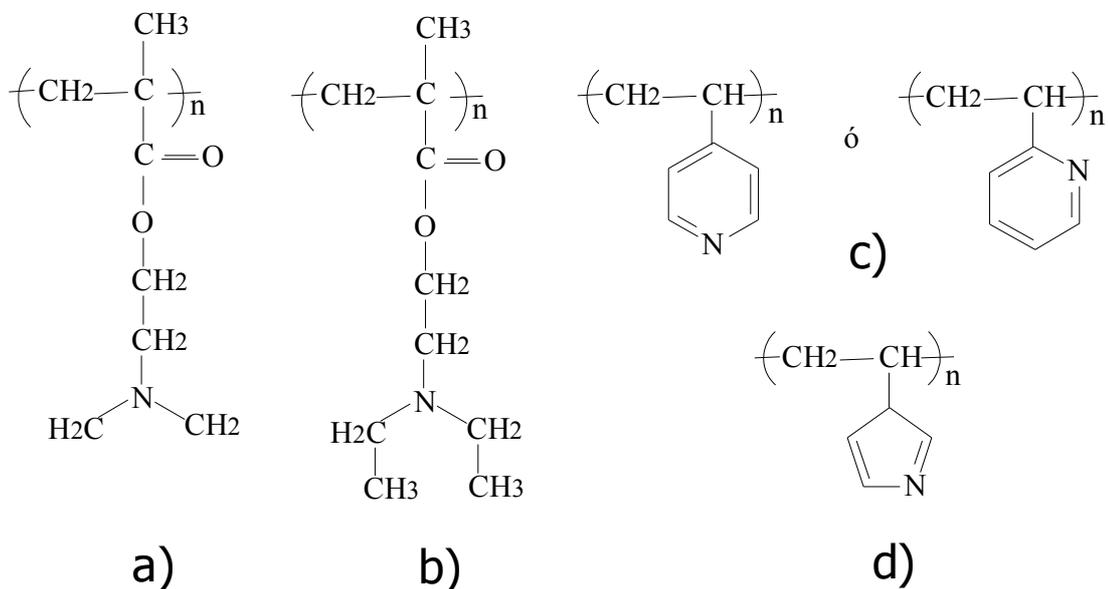


FIGURA 12. GRUPO REPRESENTATIVO DE LAS POLIBASES pH-RESPONSIVAS.

A) POLY(N,N'-DIMETIL AMINOETIL METACRILATO) (PDMAEMA), B) POLI(N,N'-DIETIL AMINOETIL METACRILATO) (PDEAEMA), C) POLI(4 Ó 2-VINILPIRIDINA) (PVP), D) POLI(VINIL IMIDAZOL).

3.6.4.2 ÁCIDO ACRÍLICO

El ácido acrílico es un compuesto hidrosoluble, que contiene tanto un doble enlace carbono-carbono, como una unión doble carbono-oxígeno. Por lo general tiene propiedades que son características de ambas funciones; por lo que puede haber hidrogenación, hidroxilación y degradación en el grupo carbonilo, mientras que en el doble enlace carbono-carbono puede haber adición electrofílica de ácidos y halógenos. Esta característica de hecho, es la que permite anclar biomateriales o biomoléculas

especialmente en el grupo carbonilo, ya que la doble ligadura carbono-carbono es la que inicia la polimerización. El PAAc es amorfo y tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) reportada en 106 °C, es frágil y quebradizo lo cual puede tomarse como una desventaja en algunos casos, por este motivo resulta bastante conveniente injertarlo sobre una base polimérica mejorando así sus propiedades.

La aplicación más importante del ácido acrílico la constituyen los injertos sobre otros polímeros, es decir, las modificaciones superficiales de bases poliméricas. En la polimerización del monómero para producir PAAc, el pH ejerce un efecto marcado en la velocidad de polimerización, presentando una tendencia sinusoidal horizontal, mientras que la copolimerización del ácido acrílico tiende a disminuir a medida que el pH aumenta. Por otro lado, el AAc es altamente sensible al medio de polimerización, siendo altamente reactivo en soluciones con enlaces de hidrógeno como el agua y disminuyendo notablemente en compuestos no polares.

CAPÍTULO CUARTO

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El proyecto se desarrolló en el *Laboratorio de Macromoléculas I* del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica en el *Instituto de Ciencias Nucleares* de la UNAM, bajo la asesoría de la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua.

4.1 REACTIVOS UTILIZADOS

Para llevar a cabo la preparación de los injertos en las películas se utilizaron las siguientes sustancias:

N-isopropilacrilamida

Adquirido de Aldrich Chemical Company Inc.

Pureza: 97%

Fórmula: $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONHCH}(\text{CH}_3)_2$

Peso molecular: 113.16 g/mol

Estado físico: sólido

Punto de fusión: 60-63 °C

Tg: 85-130 °C

Soluble en: Agua, alcohol metílico, tetrahidrofurano (THF), dimetil sulfóxido (DMSO) (tomar en cuenta su LCST).

LCST: alrededor de 32°C

Película de Politetrafluoroetileno

Donado por el Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement del CNRS, Francia.

Fórmula: $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$

Peso molecular: 35.98 g/mol

Estado físico: sólido (en este caso en película).

Espesor de la película: 85 μm

Punto de fusión: 342-380 °C

Gravedad específica: 2.1-2.3 g/cm³

Cristalinidad: alrededor del 98%

Coefficiente de fricción: 0.07

Soluble en: Perfluorokeroseno a 350 °C

Tg: 19 y 30 °C

Ácido Acrílico

Adquirido de Materiales Plásticos, S.A. de C. V.

Fórmula: (CH₂ CH)-COOH

Peso molecular: 72 g/mol

Estado físico: líquido

Tg: 106 °C

Argón gas

Adquirido de Infra, S. A. de C. V.

Pureza: 99.997%

Fórmula: Ar

Peso molecular: 39.95 g/mol

Estado físico: gas

Punto de fusión: -189.2 °C

Punto de ebullición: -185.7 °C

Densidad: 1.784 g/L

Metanol

Adquirido de J. T. Baker

Pureza: 99.9%

Fórmula: CH₄OH

Peso molecular: 32 g/mol

Estado físico: líquido

Punto de ebullición: 65°C

Densidad: 0.79 g/mL

Tolueno

Adquirido de J. T. Baker

Pureza: 99.9%

Fórmula: C₇H₈

Peso molecular: 92.1 g/mol

Estado físico: líquido

Punto de ebullición: 111°C

Densidad: 0.87g/mL

Hexano

Adquirido de J. T. Baker

Pureza: 99.9%

Fórmula: C₆H₁₄

Peso molecular: 86 g/mol

Estado físico: líquido

Punto de ebullición: 68.8 °C

Densidad: 0.87g/mL

Para llevar a cabo el estudio de respuesta al pH se utilizó además:

Fosfato de Sodio Dibásico, Anhidro

Adquirido por J. T. Baker

Fórmula: Na₂HPO₄

Peso molecular: 141.96 g/mol

Estado físico: sólido

Ácido cítrico, Monohidratado

Adquirido por J. T. Baker

Fórmula: (HO-C(COOH)(CH₂COOH)₂ · H₂O

Peso molecular: 210.14 g/mol

Estado físico: sólido

Solución Reguladora (Fosfato), pH 7

Adquirido de J. T. Baker

Estado físico: líquido

Agua destilada**4.2 REALIZACIÓN DEL INJERTO**

Para la obtención del injerto se utilizaron películas de politetrafluoroetileno con un área igual a 4.8 cm², teniendo 4 cm. de un lado y 1.2 cm. del otro, y los monómeros NIPAAm y AAc previamente purificados.

- Las películas se lavaron con metanol y se secaron a vacío.
- Posteriormente se llevaron a irradiar en presencia de aire al irradiador de ⁶⁰Co de rayos gamma con el que se cuenta el ICN, modelo GAMMA BEAM 651 PT para llevar a cabo el injerto mediante el método de injerto *preirradiación oxidativa*.
- El NIPAAm fue purificado por recristalización en una solución 1/1 en volumen de hexano y tolueno.
- El AAc también fue purificado mediante destilación al vacío a una temperatura de 60 °C.
- Una vez irradiadas las películas se colocaron en una ampolleta de vidrio (Figura 13 a), misma que se hace con un tubo de ensaye un pedazo de tubo de radio mas pequeño, y ahí mismo se introduce la solución de NIPAAm y AAc diluidos en agua para dar una concentración total de 6 molar (Figura 13 b).
- Se sometieron las ampolletas a un burbujeo de Argón (Figura 13 c) por 10 minutos para la eliminación de oxígeno. Cabe señalar que se usa esta técnica debido a que la técnica de desgasificación, comúnmente utilizada (nitrógeno líquido y sistema de vacío), es imposible de usar esta ocasión por el aumento de volumen que tiene el disolvente utilizado (agua) y que a la hora de congelarse producía el rompimiento de las ampolletas.

- ☑ Después del burbujeo con argón las ampolletas son selladas inmediatamente (Figura 13 d).

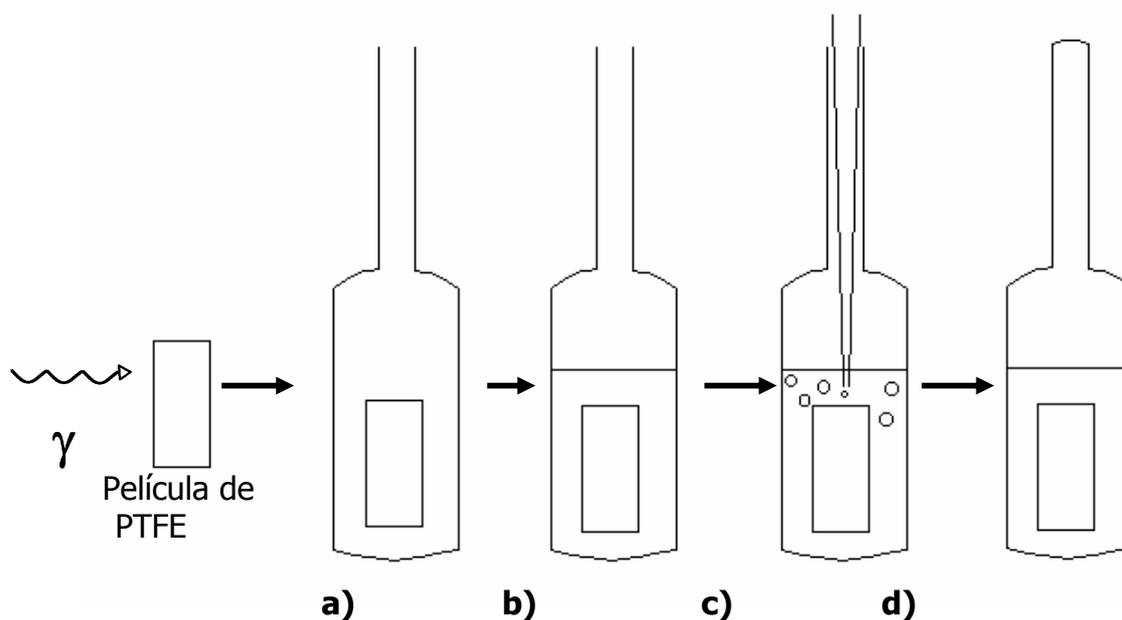


FIGURA 13. PREPARACIÓN DE LA PELÍCULA PARA LA REACCIÓN DE INJERTO. MÉTODO BURBUJEANDO ARGÓN.

A) COLOCACIÓN DE LA PELÍCULA EN LA AMPOLLETA, B) ADICIÓN DE LA SOLUCIÓN DE MONÓMEROS, C) BURBUJEJO DE ARGÓN, Y D) SELLADO DE LA AMPOLLETA

- ☑ A continuación se pusieron a reaccionar las ampolletas utilizando un baño de temperatura constante a tiempo y temperaturas óptimas. Las condiciones de reacción óptimas se determinaron en un trabajo anterior resultando ser estas 15 horas a 50° C por lo que las ampolletas se trabajan a esas condiciones.
- ☑ Terminando el tiempo de reacción se rompieron las ampolletas y se sacaron las películas de éstas cuidando que no se rompan ya que a veces tienden a hacerse quebradizas y se retiró manualmente cualquier porción de homopolímero adherido que en ocasiones se llega a formar
- ☑ Para retirar completamente el homopolímero formado se puso a agitar la película en agua de 24 a 48 horas.
- ☑ Se dejaron secar perfectamente las películas en un desecador al vacío.

- Por medio de la diferencia de peso (antes de reaccionar y después de reaccionar) se calculó el porcentaje de injerto mediante la siguiente fórmula:

$$\%G = \left(\frac{P_f - P_i}{P_i} \right) \times 100$$

En donde:

P_f = Peso de la muestra injertada

P_i = Peso de la muestra antes del injerto

$\%G$ = Porcentaje de injerto

También se llevó a cabo el injerto en acetona como disolvente, para eliminar el efecto del rompimiento de las ampollitas que se daba cuando se utilizaba agua y en la técnica de desgasificación con nitrógeno líquido.

- En este caso se coloca en la ampollita la película de PTFE preirradiada (Fig. 14 a), y se le agrega la solución de monómeros 1/1 (6 M total) en acetona (Fig. 14 b).
- Posteriormente se desgasifica al vacío congelando con nitrógeno líquido (Fig. 14 c).
- Después se cierra el vacío y se descongela con agua (Fig. 14 d). Este procedimiento se repite 3 o 4 veces hasta que desaparezcan completamente las burbujas de oxígeno al momento de descongelar.
- A continuación se sellan las ampollitas (Fig. 14 e) y se procede de la misma forma que el método anterior para la reacción de injerto.

La comparación entre el injerto usando agua como disolvente y utilizando acetona se muestra en la sección 5.1.

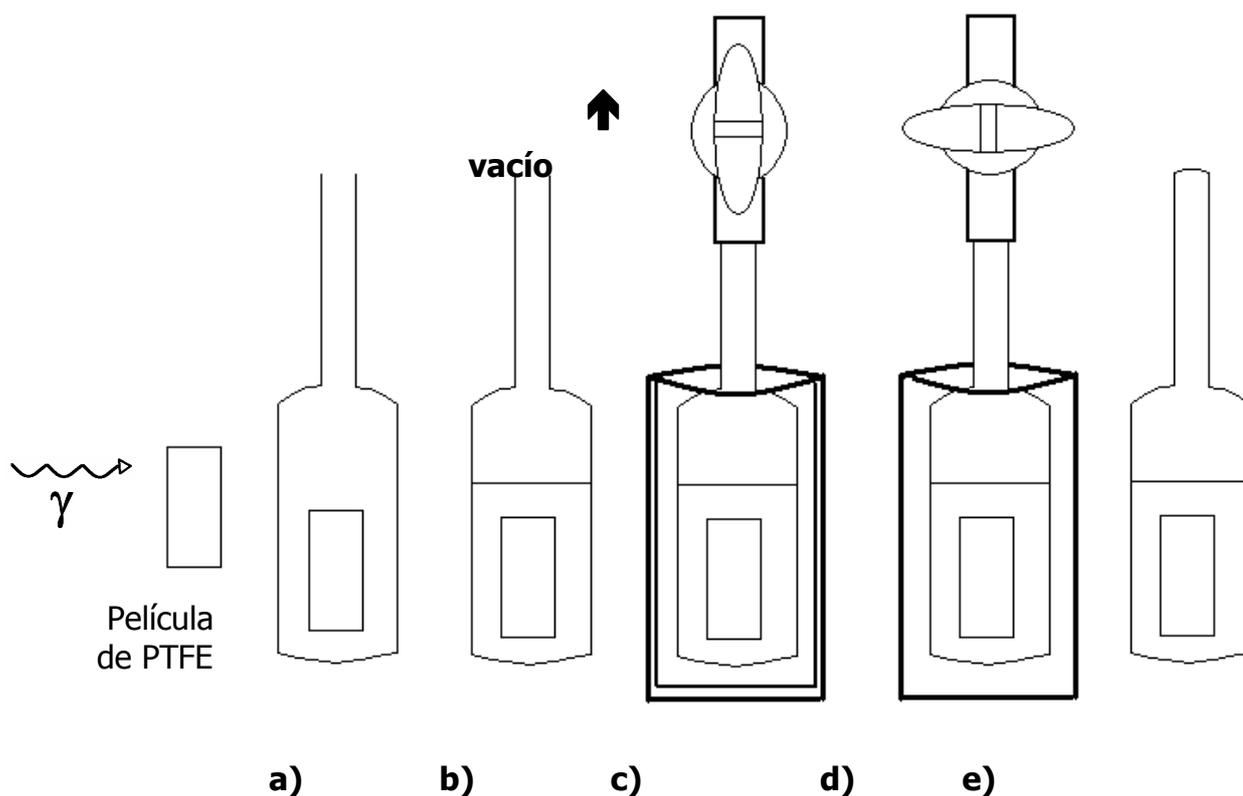


FIGURA 14. PREPARACIÓN DE LA PELÍCULA PARA LA REACCIÓN DE INJERTO. MÉTODO DE DEGASIFICACIÓN CON NITRÓGENO LÍQUIDO.

A) COLOCACIÓN DE LA PELÍCULA EN LA AMPOLLETA, B) ADICIÓN DE LA SOLUCIÓN DE MONÓMEROS, C) DEGASIFICACIÓN CONGELANDO CON NITRÓGENO LÍQUIDO, D) DESCONGELACIÓN CON AGUA Y E) SELLADO DE LA AMPOLLETA.

4.3 VERIFICACIÓN DEL INJERTO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, FTIR)

Para realizar las pruebas de infrarrojo se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca Perkin Elmer serie 1600, se utilizó una celda de reflexión total atenuada (ATR) ubicados en el Instituto de Ciencias Nucleares.

La finalidad de la utilización de la espectroscopía de infrarrojo fue comprobar la obtención del injerto sobre la base de PTFE.

Los resultados de estas pruebas se muestran en la sección 5.2.

4.4 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Para el estudio de pH se prepararon 16 soluciones amortiguadoras con diferentes valores de pH desde 2.2 hasta a 8.0 para lo cual se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- 1 Se preparó una disolución 0.1 M de Ácido cítrico para lo cual se pesaron 19.213 g de Ácido Cítrico y se aforó a 1 L con agua destilada.
- 2 También se utilizó una disolución 0.2 M de Fosfato ácido de sodio diluyendo en 1 L de agua destilada 35.599 g de fosfato ácido de sodio.
- 3 Se mezcló con una bureta las cantidades que se muestran en la siguiente Tabla para obtener los diferentes valores de pH:
- 4 Posteriormente se verificó el pH de estas soluciones amortiguadoras con un multímetro Orion Research EA 920. Estos resultados se muestran en la sección 5.3.

PH	NA₂HPO₄ (ML)	Ácido Cítrico (ML)
2.2	2.00	98.00
2.6	10.90	89.10
3.0	20.55	79.45
3.4	28.50	71.50
3.8	35.50	65.50
4.2	41.40	58.60
4.6	46.75	53.25
5.0	51.50	48.50
5.4	55.75	44.25
5.8	60.45	39.55
6.2	66.10	33.90
6.6	72.75	27.25
7.0	82.35	17.65
7.2	86.95	13.05
7.6	93.65	6.35
8.0	97.25	2.75

TABLA 5. MEZCLAS DE NA₂HPO₄ Y ÁCIDO CÍTRICO PARA OBTENER DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS CON PH DESDE 2.2 HASTA 8.0.

4.5 MEDIDAS DE HINCHAMIENTO Y OBTENCIÓN DEL HINCHAMIENTO LÍMITE.

Se determinó el hinchamiento límite de las muestras injertadas, es decir, el tiempo al cual la película alcanza su hinchamiento máximo a través del siguiente procedimiento:

- Se colocaron fracciones de muestra injertada previamente pesada a hinchar en diferentes soluciones amortiguadoras, aumentando paulatinamente el tiempo de hinchamiento.

- Se pesó lo más rápido posible la muestra para conocer el aumento de peso ya que cualquier cambio de temperatura afecta las mediciones, esto se hace previa eliminación de humedad excesiva superficial.

El porcentaje de hinchamiento se calculó de la siguiente manera:

$$\%H = \left(\frac{W_f - W_i}{W_i} \right) \times 100$$

En donde:

W_f = Peso de la muestra hinchada

W_i = Peso de la muestra seca antes del hinchamiento

$\%H$ = Porcentaje de agua retenida referida a la base injertada seca

- El procedimiento se repitió para muestras con diferente porcentaje de injerto y a diferente pH de las soluciones amortiguadoras.

Los resultados de las medidas de hinchamiento se muestran en la sección 5.4.

4.6 OBTENCIÓN DEL PH CRÍTICO

La obtención del pH crítico se hizo mediante medidas de hinchamiento de películas injertadas en disoluciones amortiguadoras con diferentes valores de pH.

Los resultados de estas mediciones se muestran en la sección 5.5.

4.7 OBTENCIÓN DE LA TEMPERATURA DE SOLUCIÓN CRÍTICA (LCST)

Para la determinación de la LCST se realizaron medidas de hinchamiento a diferentes temperaturas, el intervalo de temperatura estudiado fue de 10 a 40 ° C. El estudio de hinchamiento se lleva a cabo en diferentes pH ya que queremos saber el cambio que sufre la LCST con respecto a éste así como el punto crítico de pH.

Los resultados de la determinación de la LSCT se muestran en la sección 5.6.

4.8 REVERSIBILIDAD DEL PH CRÍTICO

Una propiedad importante en las películas injertadas es la reversibilidad de la respuesta que presentan ante el estímulo, en este caso a la temperatura, ya que se espera que en las posibles aplicaciones de las películas dicho efecto provoque la reutilización de éstas. Debido a esto se realizaron pruebas de reversibilidad en las películas injertadas.

Dicha prueba consiste en colocar las películas injertadas en disolución acuosa manteniendo la temperatura constante para evitar algún efecto que pudiera causar el cambio de temperatura. El fin de esta prueba es comprobar la reversibilidad a través del tiempo del efecto que causa el cambio de pH.

Los resultados de tal efecto se muestran en la sección 5.7.

4.9 REVERSIBILIDAD DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SOLUCIÓN CRÍTICA (LCST)

En esta prueba lo que se mantuvo constante fue la temperatura para evitar algún efecto que pudiera causar el cambio de temperatura. Se hincho a una temperatura baja y se hicieron cambios bruscos de temperatura una vez que se ha alcanzado el hinchamiento límite. El fin de esta prueba es comprobar la reversibilidad a través del tiempo del efecto que causa el cambio de temperatura.

Los resultados se muestran en la sección 5.8.

4.10 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DIFERENTIAL SCANING CALORIMETRY, DSC)

Para el estudio de calorimetría diferencial de barrido se utilizó un equipo DSC de Texas Instruments. Se realizaron pruebas en muestra seca e hinchada con el fin de conocer la LCST debido a que mediante ésta prueba también se puedes obtener.

Los resultados se muestran en la sección 5.9.

CAPÍTULO QUINTO

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 COMPARACIÓN DE INJERTOS OBTENIDOS CON DIFERENTES DISOLVENTES.

Como se mencionó anteriormente, se intentaron hacer los injertos teniendo como disolvente acetona en lugar de agua y evitar la utilización de Argón al momento de sellar las ampollas y así poder utilizar el método de desgasificación con nitrógeno líquido. La razón por la cual se desistió de aquella técnica es que con acetona como disolvente se obtuvieron injertos aún más bajos que utilizando agua. En la siguiente gráfica se muestra una comparación de los porcentajes de injerto obtenidos por ambas técnicas.

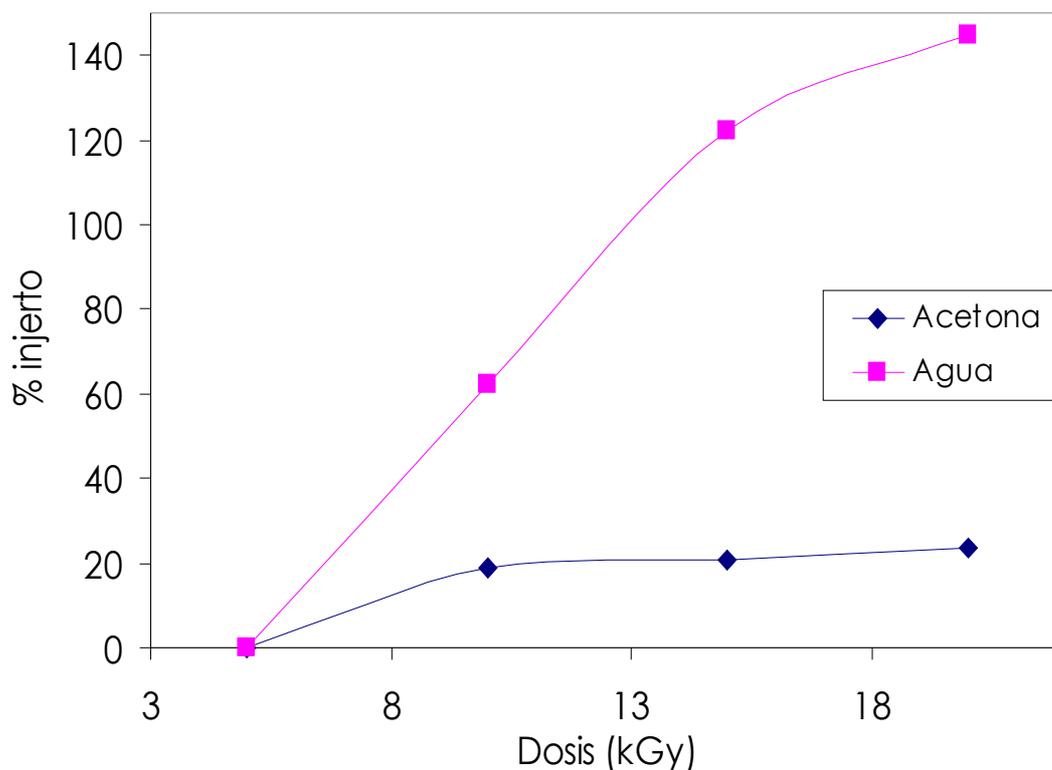


FIGURA 15. COMPARACIÓN DE PORCENTAJES DE INJERTO UTILIZANDO DIFERENTES DISOLVENTES.

Como se puede observar se obtienen mayores porcentajes de injerto cuando se utiliza agua como disolvente por lo que se optó por utilizar éste y no acetona.

5.2 VERIFICACIÓN DEL INJERTO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR)

Para comprobar la obtención del injerto binario se obtuvieron espectros FTIR en la película de PTFE antes y después de la reacción de injerto.

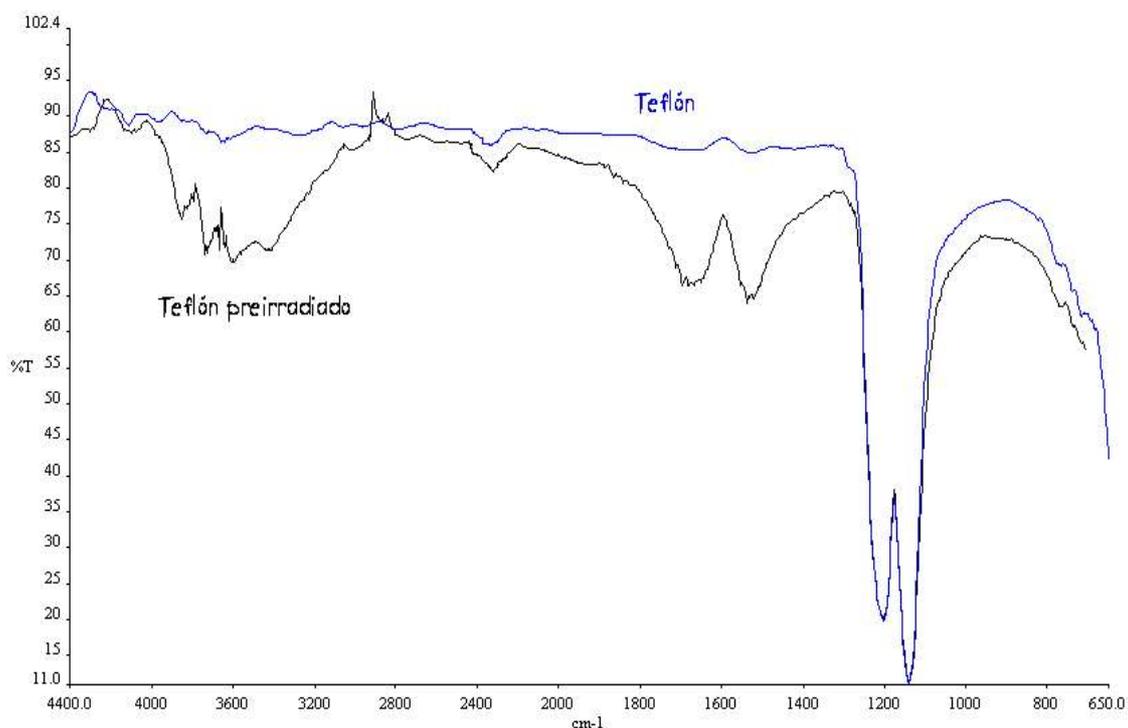


FIGURA 16. COMPARACIÓN ENTRE TEFLÓN SIN PREIRRADIAR (---), Y TEFLÓN PREIRRADIADO (---).

En la Figura 16 se comparan espectros de infrarrojo en películas de PTFE antes y después de ser preirradiado. En el teflón preirradiado se pueden observar las bandas que corresponden a la formación de grupos C=O no enlazados debido a la oxidación que produce la irradiación en presencia de aire alrededor de 3600.

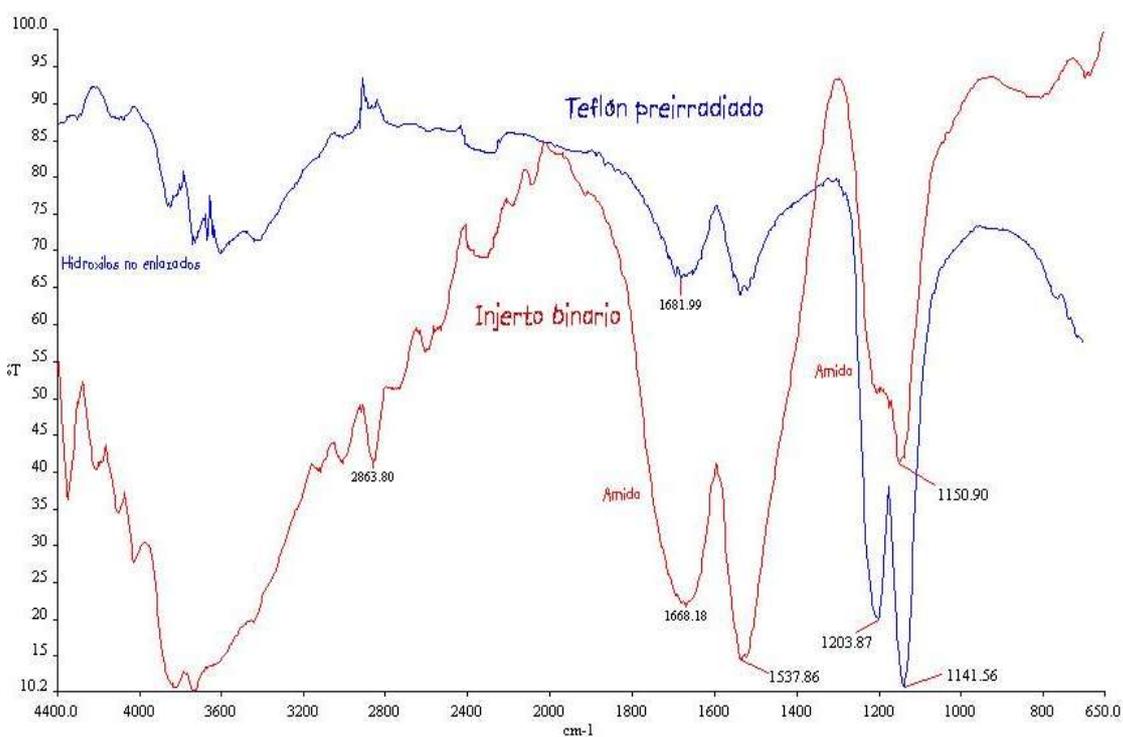


FIGURA 17. COMPARACIÓN ENTRE TEFLÓN PREIRRADIADO (--) Y TEFLÓN CON INJERTO BINARIO (--).

En el caso de la figura 17, las bandas de interés se encuentran entre 2000 y 1000 cm⁻¹ las cuales corresponden a las vibraciones del enlace C=O del ácido acrílico y de la n-isopropilacrilamida. Para el ácido acrílico se encuentra en 1700 cm⁻¹ y para la n-isopropilacrilamida en 1650 y 1540 cm⁻¹ lo cual confirma la presencia del injerto en la base polimérica. El enlace C-F presenta dos bandas en 1200 y 1145 cm⁻¹, estas bandas pueden observarse con mayor intensidad en el espectro del teflón antes de preirradiar o preirradiado que en el espectro del injerto binario y se debe a que el injerto que ha ocurrido no permite notarlas de igual manera.

5.3 SOLUCIONES AMORTIGUADORAS

A las soluciones amortiguadoras preparadas se les midió el pH para corroborarlo con el mencionado en la referencia. Para tal procedimiento se utilizó un potenciómetro Orion Research modelo EA 920 y los resultados se muestran en la Tabla 6. Como podemos observar el pH medido con el potenciómetro no está muy lejos del propuesto en la referencia por lo que se usaron esas soluciones amortiguadoras con la seguridad de que no cambia mucho dicho valor de pH.

pH supuesto	pH medido
2.2	2.15
2.6	2.70
3.0	3.16
3.4	3.56
3.8	3.95
4.2	4.35
4.6	4.83
5.0	5.12
5.4	5.69
5.8	5.97
6.2	6.33
6.6	6.69
7.0	7.11
7.2	7.46
7.6	7.84
8.0	8.38

TABLA 6. COMPARACIÓN ENTRE EL pH OBTENIDO Y EL PROPUESTO.

5.4 HINCHAMIENTO LÍMITE

La Figura 18 muestra el tiempo que necesita la muestra para obtener el hinchamiento límite, es decir, el máximo hinchamiento de la muestra. En la gráfica podemos observar que para que se logre éste es necesario un tiempo de aproximadamente 3 hrs. ya que después permanece prácticamente constante y ese tiempo es el que tomaremos para los demás estudios que involucren hinchamientos. También observamos que conforme aumentamos el pH de la disolución amortiguadora el porcentaje de hinchamiento obtenido disminuye, lo cual se debe a que a ese pH el ácido acrílico presenta dimerización mediante puentes de hidrógeno por lo que disminuye su hidrofobicidad.

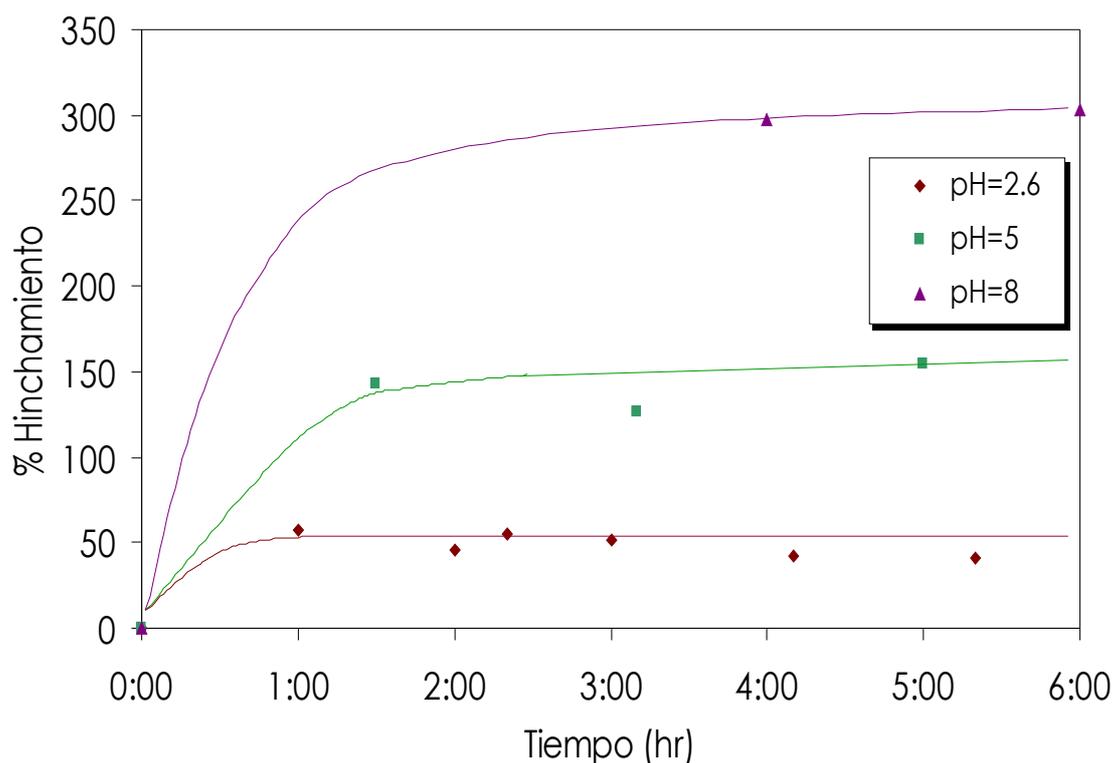


FIGURA 18. HINCHAMIENTO LÍMITE
83.5% INJERTO. TEMPERATURA DE HINCHAMIENTO = 20°C
CONCENTRACIÓN DE MONÓMEROS INICIAL = 50/50

5.5 RESPUESTA AL pH Y OBTENCIÓN DEL pH CRÍTICO

En la Figura 19 se puede observar la respuesta al pH de películas con diferentes porcentajes de injerto total. En esta gráfica se nota que el hinchamiento de las películas aumenta conforme aumenta el pH y el porcentaje de injerto.

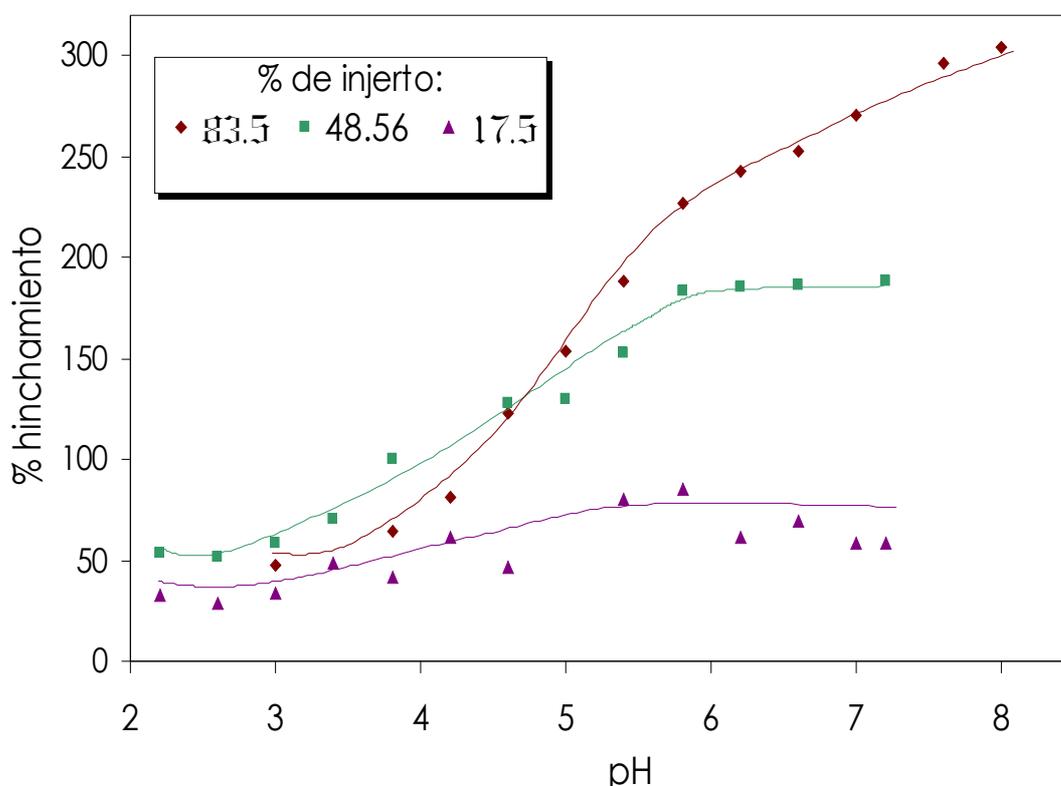


FIGURA 19. RESPUESTA AL pH DE DIFERENTES % DE INJERTO.
TEMPERATURA DE HINCHAMIENTO =20°C
CONCENTRACIÓN INICIAL DE MONÓMEROS = 50/50

También en dicha figura se observa el pH crítico del sistema polimérico el cual se encuentra alrededor de 4.7 y es independiente del porcentaje de injerto de las películas, sin embargo a mayores porcentajes de injerto (en este caso 83.5% de injerto) se puede observar que el punto de inflexión es más pronunciado, es decir, la sensibilidad es mayor. En el caso de 17.5% de injerto no se observa claramente el punto crítico de pH ya que se obtienen hinchamientos pobres.

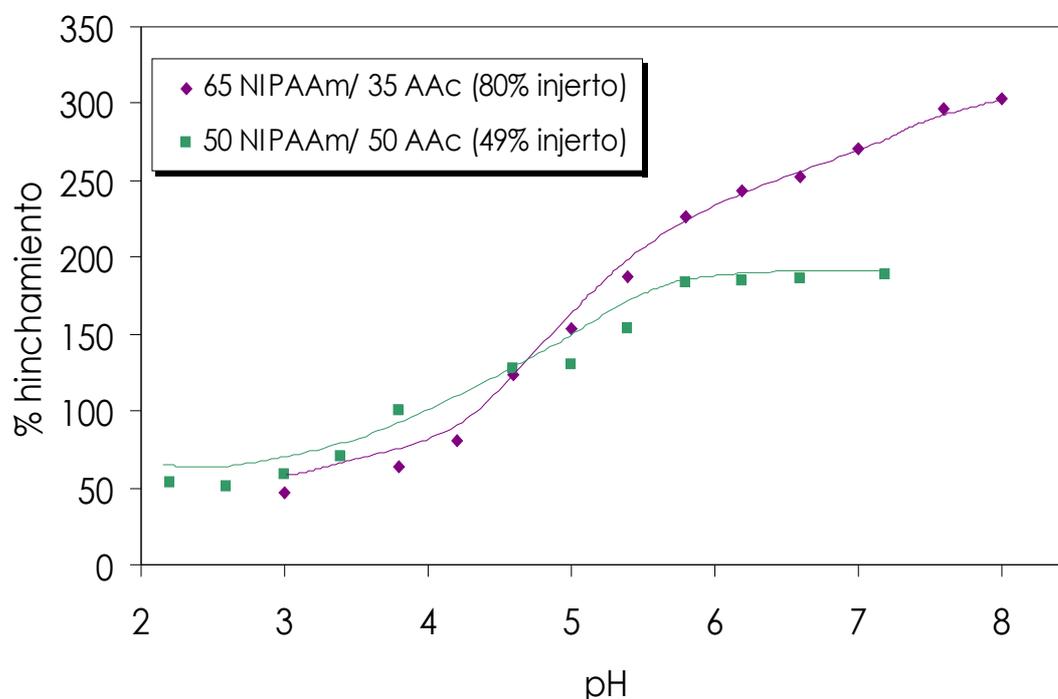


FIGURA 20. RESPUESTA AL pH A DIFERENTES RELACIONES DE MONÓMEROS
TEMPERATURA DE HINCHAMIENTO = 20°C

Así mismo, se realizaron pruebas de hinchamiento con películas que fueron injertadas con diferentes proporciones de monómeros al momento de la reacción de injerto. En la figura 20 se observa el hinchamiento de dichas películas, en la cual podemos corroborar que, como se menciona en la bibliografía, el porcentaje de hinchamiento es independiente de la proporción de cada uno de los monómeros injertados en el intervalo estudiado y que el hinchamiento depende de la cantidad de injerto total; como se puede apreciar la película que alcanza un hinchamiento mayor es la que tiene un porcentaje de injerto mayor que en este caso es la de 80% de injerto. De igual manera se notó que el pH crítico es igual para ambas películas.

5.6 OBTENCIÓN DE LA TEMPERATURA DE SOLUCIÓN CRÍTICA (LOWER CRITICAL SOLUTION TEMPERATURE)

Para la obtención de la LCST se trabaja con pruebas de hinchamiento a diferentes temperaturas. En la figura 21 se muestra la gráfica obtenida con la misma película pero a diferente pH.

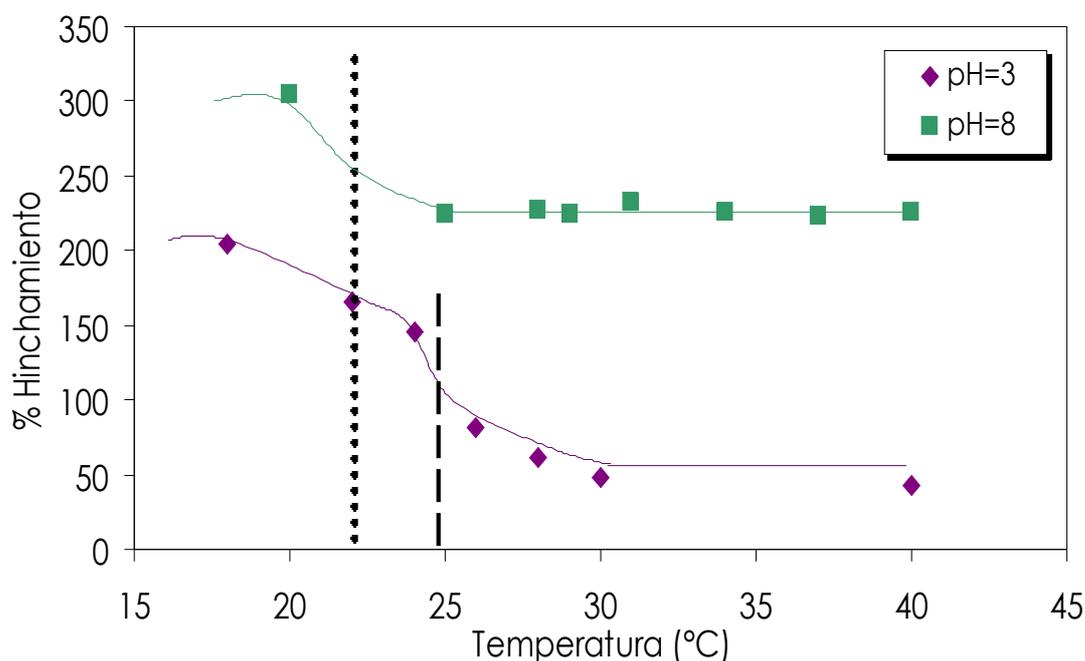


FIGURA 21. TEMPERATURA DE SOLUCIÓN CRÍTICA (LCST)
83.5% INJERTO

El LCST encontrado fue de aproximadamente 25 °C a pH 3 y disminuye a 22 °C a pH 8, esto puede deberse a que a ese pH la muestra se encuentra con su máxima absorción de agua y a pH 3 se encuentra en una mínima absorción, en lo que se llama un estado hidrofóbico.

La diferencia en retención de agua a baja y alta temperatura a pH básico de 8 es de aproximadamente el 80%, sin embargo a pH ácido de 3 esta diferencia de retención es aproximadamente del 210%. Lo más importante de ésta figura es que la LCST obtenida en ambos casos es menor a la LCST del gel de NIPAAm sola (alrededor de 32 °C) y que la termosensibilidad, es decir, la relación entre el porcentaje de máximo y mínimo hinchamiento es mayor a valores de pH ácido.

5.7 REVERSIBILIDAD DEL PUNTO CRÍTICO DE pH

En la Figura 22 se muestran los resultados de las pruebas de reversibilidad de pH a una temperatura de hinchamiento de 35 °C, mientras que en la Figura 23 se maneja una temperatura de hinchamiento de 10°C.

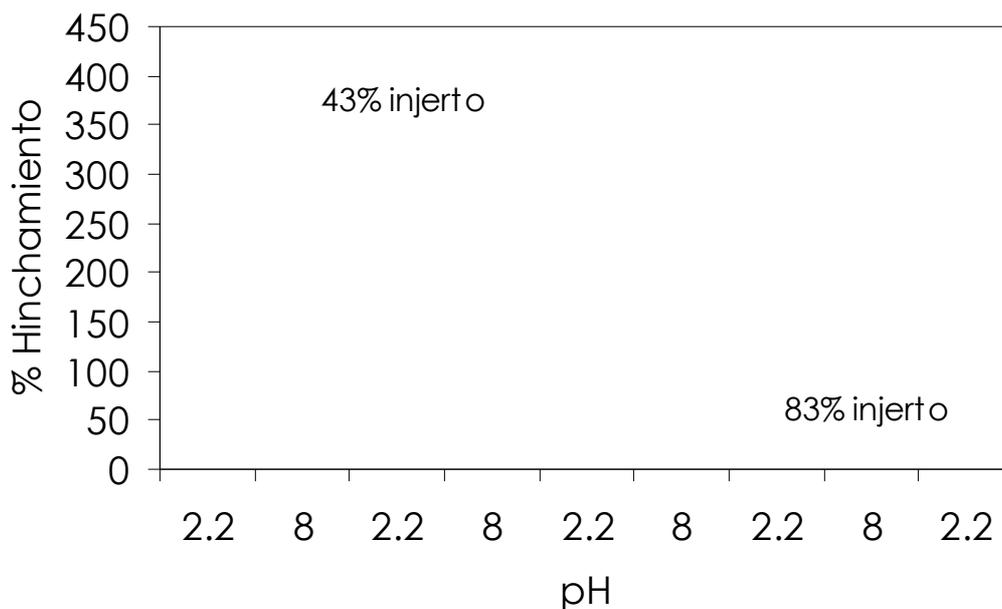


FIGURA 22. REVERSIBILIDAD DEL PUNTO CRÍTICO DE pH.
TEMPERATURA DE HINCHAMIENTO = CTE.= 35 °C.

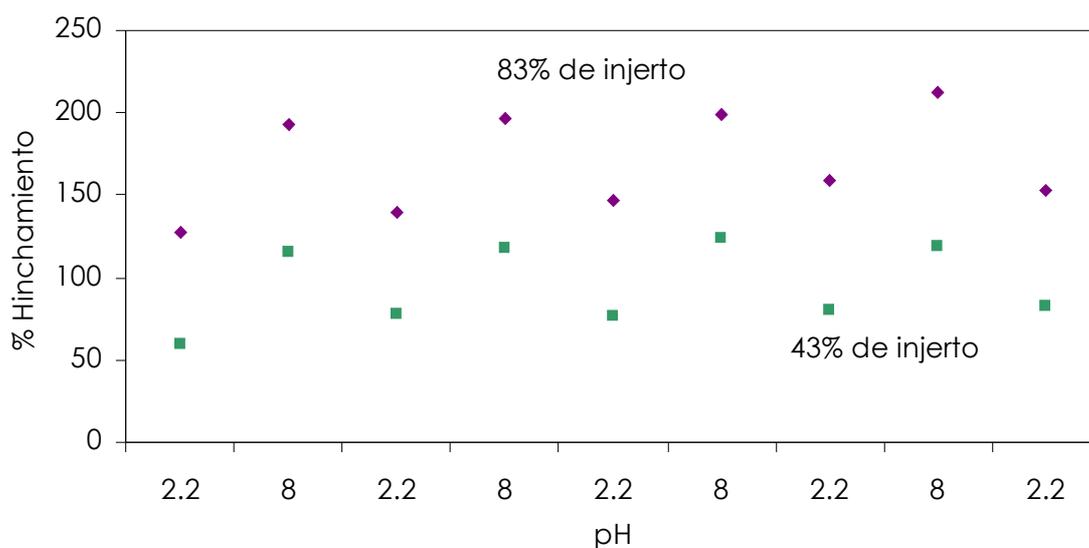


FIGURA 23. REVERSIBILIDAD DEL PUNTO CRÍTICO DE pH.
TEMPERATURA DE HINCHAMIENTO = CTE.= 10 °C.

En ambas figuras se observa una buena reversibilidad desde el primer ciclo en las dos películas que tienen diferente porcentaje de injerto. Como se observa a temperatura de 10 °C la película con mayor porcentaje de injerto es la que tiene un porcentaje de hinchamiento mayor, tal y como se esperaba. Sin embargo a temperatura de 35 °C la película que tiene mayor porcentaje de hinchamiento es la de menor porcentaje de injerto (43%). En este caso se piensa que la causa de dicho efecto sería el cruce de las curvas de Temperatura de Solución Crítica (LCST), es decir que en la grafica que se obtendría de dicha prueba la de mayor injerto absorbería más agua que la de menor injerto al principio (temperaturas bajas) pero al final terminaría con menor hinchamiento que la de menor injerto.

La reproducibilidad de absorción y desorción de agua cuando se hacen cambios de pH ácido a básico en general es muy buena.

5.8 REVERSIBILIDAD DEL EFECTO DE LA LCST

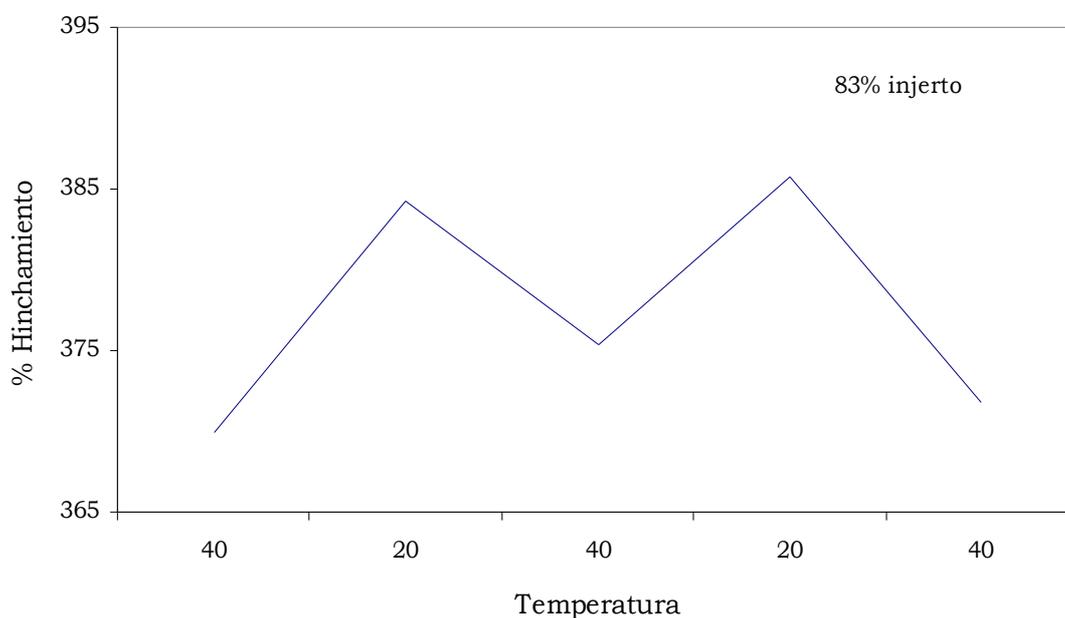


FIGURA 24. REVERSIBILIDAD DEL EFECTO DE LA LCST.

En la figura 24 tenemos el efecto de la temperatura sobre la reversibilidad y como se aprecia en los dos ciclos que se muestran el porcentaje de hinchamiento prácticamente no cambia cuando se expone a cambios bruscos de temperatura.

5.9 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

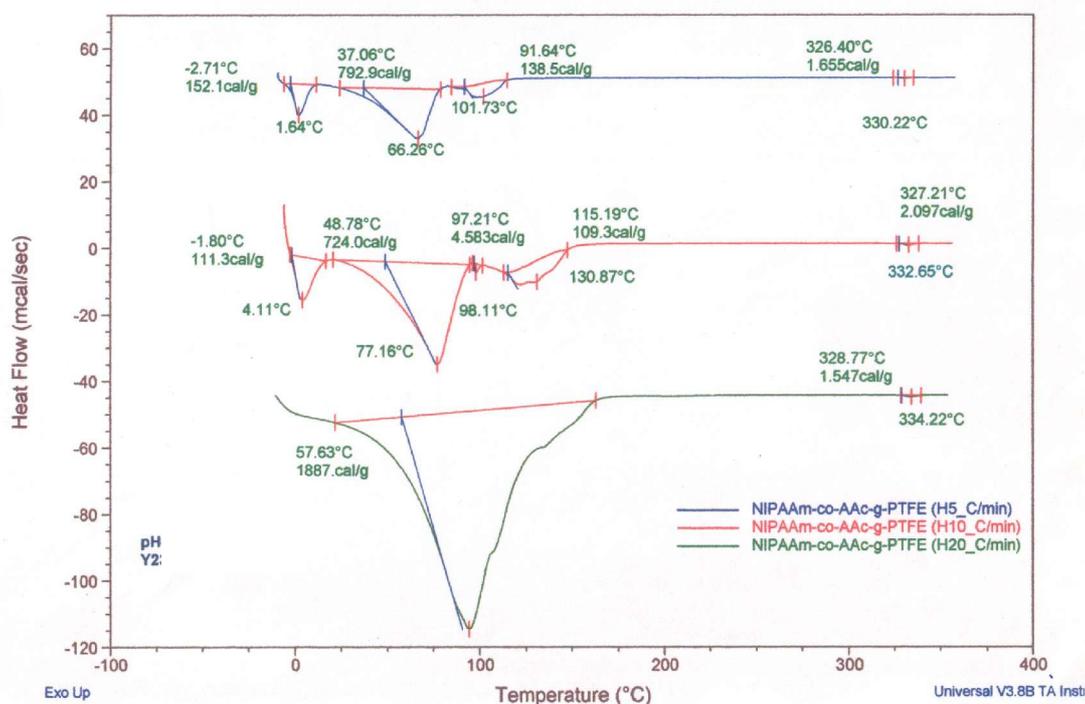


FIGURA 25. TERMOGRAMA DEL INJERTO BINARIO.
CONCENTRACIÓN INICIAL DE MONÓMEROS = 50/50, 83% DE INJERTO
A) 5 °C/MIN, B) 10 °C/MIN, C) 20 °C/MIN

En el termograma (figura 25) se puede observar el punto de fusión del PTFE que se encuentra alrededor de los 330 °C. El PTFE presenta dos transiciones de fase cristalinas, una alrededor de los 19 °C y otra alrededor de los 30 °C las cuales no modifican apreciablemente la capacidad calorífica del PTFE y no son importantes desde el punto de vista mecánico; sin embargo, ésta última coincide con la LCST calculada por hinchamiento lo cual impide observarla mediante esta técnica.

CAPÍTULO SEXTO

CONCLUSIONES

- Se corroboró la reproducibilidad de las condiciones óptimas de injerto que fueron:
 - Dosis: 20 kGy
 - Razón de dosis: 2.3 kGy/h
 - Temperatura de reacción: 50 °C
 - Tiempo de reacción: 15 h
- Se conoció la respuesta al pH del copolímero de injerto NIPAAm/AAC en PTFE, en donde se observó que:
 - Conforme aumenta el pH aumenta la capacidad de hinchamiento de la muestra.
 - A mayor injerto aumenta la capacidad de hinchamiento.
 - A pH menor aumenta la LCST, lo cual puede deberse a que con pH mayor hay mayor absorción de agua.
- Se obtuvo el valor del pH crítico el cual resultó igual a 4.7. Dicho valor es un poco más alto que el del gel de Ácido Acrílico solo el cual es 4.26.
- Se determinó la LCST del copolímero de injerto NIPAAm/AAC en PTFE.
 - pH = 8 LCST = 22 °C
 - pH = 2 LCST = 25 °C

En ambos casos la LCST es menor a la de NIPAAm sola en forma de polímero o de gel que es de 32 °C.

- Se observaron reversibilidades tanto en la respuesta al pH como a la temperatura.
- Se obtuvieron resultados reproducibles en la reversibilidad en al menos 3 ciclos.

CAPÍTULO SÉPTIMO

BIBLIOGRAFÍA

LIBROS

1. Ivanov, V. S. *Radiation Chemistry of Polymers*. New Concepts in Polymer Science. 1992,
2. Wilson, J. E. *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics*. Marcel Dekker, Inc. New York, 1974.
3. Charlesby, A. *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press. New York, 1960.
4. Clegg, D. W., Collyer, A. A. *Irradiation Effects on Polymers*. Chapter 2. The effects of Ionizing Radiation on Polymers by Charlesby, A. Elsevier Applied Science.
5. Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 13th. Edition. McGraw-Hill Book Company.
6. Katime, I. A. *Química Física Macromolecular*. Servicio Editorial, Universidad del País Vasco. Bilbao, 1994.
7. Stevens, M. P. *Polymer Chemistry an Introduction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
8. Woods, R. J., Pikaev, A. K. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994.
9. Chapiro, A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. John Wiley & Sons.

TESIS

10. Palacios, O. G. M. *Funcionalización de películas de PTFE mediante el injerto binario de NIPAAm y AAc*. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. UNAM, 2004.

ARTÍCULOS

11. Hoffman, A. S. *"Intelligent" polymers in medicine and biotechnology*. *Macromolecules Symposium* 1995;98:645-664.
12. Palacios, O., Aliev, R., Burillo, G. *Radiation graft copolymerization of acrylic acid an N-isopropylacrylamide from binary mixtures onto polytetrafluoroethylene*. *Polymer Bulletin* 2003;51:191-197.
13. Bhattacharya, A., Mirsa, B. N. *Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications*. *Progress in Polymer Science* 2004;29: 767-814.
14. Gil, E. S., Hudson, S. *Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates*. *Progress in Polymers Science* 2004;29:1173-1222.
15. Chen, G., Hoffman, A. S. *Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH*. *Nature* 1995;373:49-52.
16. Cruz, E. *Diversos usos de la fuente de rayos gamma en la UNAM*. *Educación Química* 1997;8:8-11.
17. Galaev, I. Y., Mattiasson, B. *'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine*. *Trends in Biotechnology* 1999;17:335-340.
18. Philippova, O. E., Hourdet, D., Audebert, R., Khokhlov, A. R. *pH-Responsive Gels of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid)*. *Macromolecules* 1997;30: 8278-8285.
19. Zareie, H. M., Volga Bulmus, E., Gunning, A. P., Hoffman, A. S., Piskin, E., Morris, V. J. *Investigation of a stimuli-responsive copolymer by atomic force microscopy*. *Polymer* 2000, 41: 6723-6727.
20. Liu, X-M, Wang, L-S, Wang, L, Huang, J, He, C. *The effect of salt and pH on the phase-transition behaviors of temperature-sensitive copolymers based on N-isopropylacrylamide*. *Biomaterials* 2004, 25:5659-5666.

21. Jones, M. S., *Effect of pH on the lower critical solution temperatures of random copolymers of N-isopropylacrylamide and acrylic acid.* European Polymer Journal 1999, 35: 795-801.
22. Jeong, B., Gutowska, A. *Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications.* Trends in biotechnology. 2002, 20: 305-311.
23. Liang, L., Rieke, P. C., Liu, J., Fryxell, G. E., Young, J. S., Engelhard, M. H., Alford, K. L. Surfaces with reversible hydrophilic/hydrophobic characteristics on cross-linked poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. Langmuir 2000, 16: 8016-8023.
24. Otake, K., Inomata, H., Konno, M., Saito, S. *Thermal analysis of the volume phase transition with N-isopropylacrylamide gels.* Macromolecules 1999, 23: 283-269.

PÁGINAS DE INTERNET

25. http://www.electro-optical.com/bb_rad/emspect.html
26. <http://www.phys.jyu.fi/research/gamma/publications/akthesis/node36.html>
27. http://www.csn.es/plantillas/frame_nivel1.jsp?id_nodo=781&&keyword=&auditoria=F
28. <http://www.oei.org.co/fpciencia/art19.htm#obj>
29. <http://www.tecnociencia.es/ventana/coleccion/amaniel/radiactividad/radio2.htm>
30. http://www.campusprogram.com/reference/en/wikipedia/g/ga/gamma_ray.html
31. <http://www.phys.jyu.fi/research/gamma/publications/akthesis/node36.html>
32. <http://www.leloir.org.ar/fil/Ciencia%20Joven/Los%20rayos%20X,%20aliados%20invisibles.htm>