



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE INJERTO EN
PELÍCULAS DE POLITETRAFLUOROETILENO CON
ÁCIDO ACRÍLICO, ÁCIDO METACRÍLICO Y 4-
VINILPIRIDINA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

SHARON ALIDA VERGES LOZADA



CDMX

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO
VOCAL: DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
SECRETARIO: DR. EMILIO BUCIO CARRILLO
1er. SUPLENTE: DR. DANIEL MÉNDEZ ITURBIDE
2° SUPLENTE: DR. OSCAR GONZÁLEZ ANTONIO

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

ASESOR DEL TEMA

DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

SUPERVISOR TÉCNICO

DR. FELIPE LÓPEZ SAUCEDO

SUSTENTANTE:

SHARON ALIDA VERGES LOZADA

"Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN201617 Diseño de biomateriales poliméricos estímulo sensibles para uso médico e inmovilización de enzimas. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida"

CONTENIDO

CONTENIDO	I
TABLA DE ILUSTRACIONES	III
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
HIPÓTESIS	3
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 POLÍMEROS.....	4
1.1.1 Clasificación	5
1.2 POLÍMEROS INTELIGENTES	7
1.2.1 Polímeros pH-sensibles	8
1.3 RADIACIÓN	9
1.3.1 Radiación γ	10
1.4 IONIZACIÓN DE LA MATERIA POR RADIACIÓN γ	12
1.4.1 Efecto fotoeléctrico.....	12
1.4.2 Efecto Compton	13
1.4.3 Efecto de producción de pares.....	13
1.4.4 Efecto de la radiación ionizante sobre los polímeros.....	14
1.5 MÉTODOS DE INJERTO.....	15
1.5.1 Método directo	15
1.5.2 Preirradiación Oxidativa	16
1.5.3 Variables en la síntesis de copolímeros de injerto	17
1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN POLÍMEROS.....	19
1.6.1 Determinación del grado de injerto	19
1.6.2 Espectroscopía Infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	20
1.6.3 Análisis térmico.....	20
1.6.4 Ángulo de contacto.....	23
1.6.5 Hinchamiento límite	24
1.7 CUATERNIZACIÓN DE AMINAS	25

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	27
2.1.1 Preparación de los reactivos.....	27
2.2 SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO.....	28
2.2.1 Copolímeros de injerto PTFE-g-AAc y PTFE-g-MAAc.....	28
2.2.2 Copolímeros de injerto (PTFE-g-AAc)-g-4VP y (PTFE-g-MAAc)-g-4VP.....	29
2.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LA PIRIDINA CON HALOALCANOS.....	29
2.4 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO.....	30
2.4.1 FTIR-ATR.....	30
2.4.2 DSC.....	30
2.4.3 TGA.....	30
2.4.4 Ángulo de contacto.....	31
2.4.5 Hinchamiento límite.....	31
2.4.6 pH crítico.....	32
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	33
3.1 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS PTFE-G-AAc Y PTFE-G-MAAc.....	33
3.1.1 Efecto de la concentración del monómero.....	34
3.1.2 Efecto del cambio en la dosis de radiación.....	36
3.1.3 Efecto del cambio en la temperatura de reacción.....	39
3.1.4 Efecto del cambio en el tiempo de reacción.....	41
3.2 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS (PTFE-G-AAc)-G-4VP Y (PTFE-G-MAAc)-G-4VP.....	42
3.2.1 Efecto de la concentración del monómero.....	43
3.2.2 Efecto de la dosis de radiación.....	45
3.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LA PIRIDINA.....	47
3.4 CARACTERIZACIÓN.....	48
3.4.1 FTIR-ATR.....	48
3.4.2 DSC.....	51
3.4.3 TGA.....	53
3.4.4 Ángulo de contacto.....	55
3.4.5 Hinchamiento Límite.....	56
3.4.6 pH crítico.....	59
CONCLUSIONES.....	63

TABLA DE ILUSTRACIONES

<i>Ilustración 1. Clasificación de polímeros según su estructura, a) lineal b) ramificado c) entrecruzado.</i>	6
<i>Ilustración 2. Clasificación de polímeros según su composición química a) homopolímero b) copolímero alternado c) copolímero aleatorio d) copolímero de bloque e) copolímero de injerto.</i>	7
<i>Ilustración 3. Polímeros estímulo-responsivos</i>	8
<i>Ilustración 4. Estructuras ionizadas de los polímeros AAc (izquierda) y 4VP (derecha).</i>	9
<i>Ilustración 5. Esquema de decaimiento radiactivo del Cobalto 60.</i>	11
<i>Ilustración 6. Esquema del efecto fotoeléctrico en la ionización de la materia por radiación γ.</i>	12
<i>Ilustración 7. Esquema del efecto Compton de ionización de la materia por radiación γ.</i>	13
<i>Ilustración 8. Esquema del efecto de producción de pares en la ionización de la materia por radiación γ.</i>	14
<i>Ilustración 9. Diagrama de un átomo en su estado basal, ionizado y excitado.</i>	14
<i>Ilustración 10. Esquema de reacción de síntesis del copolímero de injerto por método de irradiación simultánea.</i>	16
<i>Ilustración 11. Esquema de reacción de síntesis del copolímero por método de preirradiación oxidativa.</i>	17
<i>Ilustración 12. Curva de calorimetría diferencial de barrido de una muestra de politetrafluoroetileno.</i>	22
<i>Ilustración 13. Curva de análisis TGA de una muestra de politetrafluoroetileno.</i>	23
<i>Ilustración 14. Clasificación de la superficie según su ángulo de contacto.</i>	24
<i>Ilustración 15. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de Metshutkin.</i>	25
<i>Ilustración 16. Esquema de síntesis de los copolímeros PTFE-g-AAc y PTFE-g-MAAc</i>	33
<i>Ilustración 17. Esquema de síntesis de los copolímeros (PTFE-g-AAc)-g-4VP y (PTFE-g-MAAc)-g-4VP.</i>	42
<i>Ilustración 18. Imágenes del ángulo de contacto obtenido en las películas a) [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C₂H₅Br, b) [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C₆H₁₃Br, c) [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C₁₀H₂₁Br, d) [(PTFE-g-MAAc)-g-4VP]/C₂H₅Br, f) [(PTFE-g-MAAc)-g-4VP]/C₆H₁₃Br y d) [(PTFE-g-MAAc)-g-4VP]/C₁₀H₂₁Br.</i>	55

INTRODUCCIÓN

Los biomateriales, se han convertido en un elemento indispensable para mejorar la salud humana y la calidad de vida en la era moderna, sus aplicaciones abarcan suministros médicos como catéteres o suturas, prótesis y otros dispositivos médicos (Ratner and Castne, 1996). De manera general, los biomateriales pueden ser categorizados en tres clases principales: metales, cerámicas y polímeros (He and Benson, 2017); siendo estos últimos los que, por sus propiedades físicas, mecánicas y químicas ofrecen una versatilidad que no ofrecen otros, haciéndolos adecuados para el desarrollo de materiales biocompatibles, es decir, que ofrezcan las respuestas apropiadas o deseables entre el material y un organismo vivo (Bergmann and Stumpf, 2013).

Los polímeros destinados para su uso en sistemas biológicos, pueden diseñarse y sintetizarse de tal manera que las respuestas inducidas en ellos están regidas por su estructura química, por lo tanto, la modificación superficial de los polímeros se basa en retener las características físicas originales, esto es, que las propiedades mecánicas generales y la funcionalidad del biomaterial se conserven, pero mejorando su interacción con un medio biológico externo.

Los polímeros que responden a estímulos, son biomateriales que experimentan cambios reversibles, ya sean físicos o químicos, en sus propiedades como consecuencia de pequeñas variaciones en el medio. Pueden responder a uno o múltiples estímulos como la temperatura o el pH, induciendo, de esta forma, respuestas macroscópicas en el material, como el hinchamiento / colapso, dependiendo del estado físico de las cadenas poliméricas (Aguilar et al., 2007). Los polímeros sensibles al pH, se pueden definir como polielectrolitos que incluyen en su estructura grupos ácidos o básicos que aceptan o liberan protones en

respuesta a un cambio en el pH del medio, adquiriendo modificaciones en sus propiedades físicas, tales como la conformación de la cadena, solubilidad y volumen.

Uno de los procedimientos desarrollados para el diseño de biopolímeros estímulo-responsivos es la copolimerización por injerto de monómeros y uno de los métodos de síntesis de estos, es mediante el uso de radiación ionizante, como la radiación γ , que a diferencia de otros métodos, ofrece la posibilidad de modificar matrices con una baja reactividad química. Por lo tanto, esta fuente de energía puede ser aplicada como iniciador o generador de especies reactivas en polimerizaciones de injerto e incluso controlando este proceso de polimerización mediante dosis absorbida, temperatura de reacción y concentración de monómero, permitir un adecuado grado de injerto.

En esta línea de trabajo y con el propósito de crear nuevos biopolímeros pH-responsivos, con potencial capacidad antimicrobiana, en sistemas de liberación controlada de fármacos, se presenta la metodología de obtención de películas de politetrafluoroetileno (PTFE), injertadas con los monómeros vinílicos, ácido metacrílico (MAAc) y ácido acrílico (AAc) con 4-vinilpiridina (4VP), los cuales exhiben respuesta a pH. Asimismo, se presenta la metodología para la funcionalización de los anillos de piridina en la superficie con haloalcanos de diferente longitud de cadena. Subsecuentemente, se muestra la caracterización del material obtenido por su interacción con sistemas acuosos mediante la determinación del ángulo de contacto, tiempo de hinchamiento límite y pH crítico; además de espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar mediante radiación γ una serie de copolímeros de injerto sobre películas de PTFE con AAc, MAAC y 4VP, con respuesta a estímulos externos como pH y potencial actividad como biomaterial.

Objetivos Particulares

Estudiar las relaciones de síntesis sobre películas de PTFE en sistemas de formación de copolímeros de injerto binarios con AAc, MAAC y 4VP.

Determinar las mejores condiciones experimentales de temperatura de reacción, concentración de monómero, dosis de radiación absorbida y tiempo de reacción, para la copolimerización de AAc, MAAC y 4VP sobre películas de PTFE.

Realizar la cuaternización de la piridina presente en los copolímeros de injerto binarios con bromo etano, 1-bromo hexano y 1-bromo decano.

Analizar los productos en términos de su porcentaje de injerto, porcentaje de funcionalización, ángulo de contacto estático, hinchamiento límite y pH crítico.

Realizar la caracterización de los materiales mediante, FTIR-ATR, DSC y TGA.

HIPÓTESIS

Con el fin de mejorar las propiedades del PTFE para su potencial uso como biomaterial, la radiación gamma activará químicamente la superficie de las películas de PTFE para la formación de injertos de con MAAC y AAc que a su vez permitirán el injerto en un segundo paso de 4VP. Las películas modificadas tendrán propiedades pH-responsivas y además dichas alteraciones permitirán una

derivatización con diferentes cadenas de halogenuros de alquilo que le proveerán potencial actividad antimicrobiana.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 POLÍMEROS

El término *polímero* se deriva de las palabras griegas *poli* (muchas) y *meros* (partes), se obtienen a través de un proceso conocido como polimerización, que involucra la combinación química de muchas unidades químicas pequeñas conocidas como monómeros (Bovey and Winslow, 1979), donde el número total de unidades de repetición en un polímero se denomina grado de polimerización. En consecuencia, su estructura molecular corresponde a cadenas compuestas de pequeñas moléculas unidas por enlaces químicos covalentes, las cuales pueden tener la misma estructura química o estar compuestos incluso por otros átomos.

Una reacción de polimerización, sólo puede ocurrir si los reactantes poseen funcionalidad; concepto referente al número de sitios que tiene una molécula para enlazarse a otras en condiciones de polimerización dadas. La funcionalidad está definida de acuerdo a la reacción de polimerización en la que participe el compuesto (Rudin and Choi, 2013), debido a que los grupos funcionales presentes en la molécula interactúan de forma diferente según las condiciones de reacción a las que se vean sometidos.

Debido a su elevada masa molecular en el orden de cientos a miles, los polímeros también suelen recibir el nombre de *macromoléculas* (Rudin and Choi, 2013), recordando que éste también define compuestos de alto peso molecular conformados por miles de átomos que no necesariamente contienen una unidad repetitiva en su estructura como es el caso de los lípidos o proteínas (Hiorns, R., Boucher, R., Duhlev, R., 2012).

1.1.1 Clasificación

Actualmente existe una gran variedad de polímeros, que ya sean naturales, sintéticos o semisintéticos pueden ser asignados en sendas categorías según su estructura, composición, comportamiento térmico, interacción molecular o tipo de polimerización. Para el caso de este trabajo solo se estudia a detalle la clasificación según la estructura del polímero, composición y tipo de polimerización.

Estructura

Al reaccionar entre sí, los monómeros generan diferentes estructuras tridimensionales, las cuales dependen de la conformación del reactante y la funcionalidad de este; según la estructura del polímero este puede estar categorizado como lineal, ramificado o entrecruzado, también denominado reticulado (Ilustración 1). Estas diferencias estructurales pueden dar pie a un cambio en sus propiedades físicas y químicas.

- Polímero lineal: Constituido por cadenas en donde los monómeros se encuentran unidos formando una línea que constituirá una hebra que al ir creciendo se comenzará a doblar y enredar sobre sí misma.
- Polímeros ramificados: Estos están hechos de ramificación de cadenas lineales de monómeros. Tienen bajos puntos de fusión y bajas densidades.
- Polímeros entrecruzados: Están formados por monómeros bifuncionales y trifuncionales con un fuerte enlace covalente entre las diversas cadenas poliméricas lineales, es decir, las unidades monoméricas están entrecruzadas para formar una red tridimensional. Estos polímeros si presentan un alto grado de entrecruzamiento serán frágiles por naturaleza.



Ilustración 1. Clasificación de polímeros según su estructura, a) lineal b) ramificado c) entrecruzado.

Composición química

Según el número de monómeros de diferente composición química contenidos en el polímero y el acomodo de estos en la cadena, los polímeros pueden clasificarse como homopolímeros o copolímeros (Ilustración 2), de acuerdo con la siguiente categorización:

- Homopolímero: Material generado a partir de la misma unidad repetitiva o monómero, sin importar la funcionalidad de la molécula.
- Copolímero: Está formado por la polimerización conjunta de al menos 2 monómeros diferentes a lo largo de toda la cadena, obteniendo un material con características diferentes a las de los homopolímeros correspondientes, dependientes del número de unidades alternas e incluso el acomodo de ella, por lo tanto, se pueden dividir en múltiples tipos, los cuáles son:
 - Copolímero alternado: Posee unidades de al menos dos monómeros que se alternan regularmente, es decir, cada unidad repetitiva de un tipo está unida a otra de un segundo tipo.
 - Copolímero aleatorio: Está formado por una disposición aleatoria de dos o más monómeros.
 - Copolímero de bloque: Posee esqueletos que consisten en secuencias bastante largas de diferentes unidades de repetición.
 - Copolímero de injerto: Se forman haciendo crecer un polímero como ramas en otra macromolécula preformada (cadena principal), cuya composición o configuración diferente de las cadenas laterales.

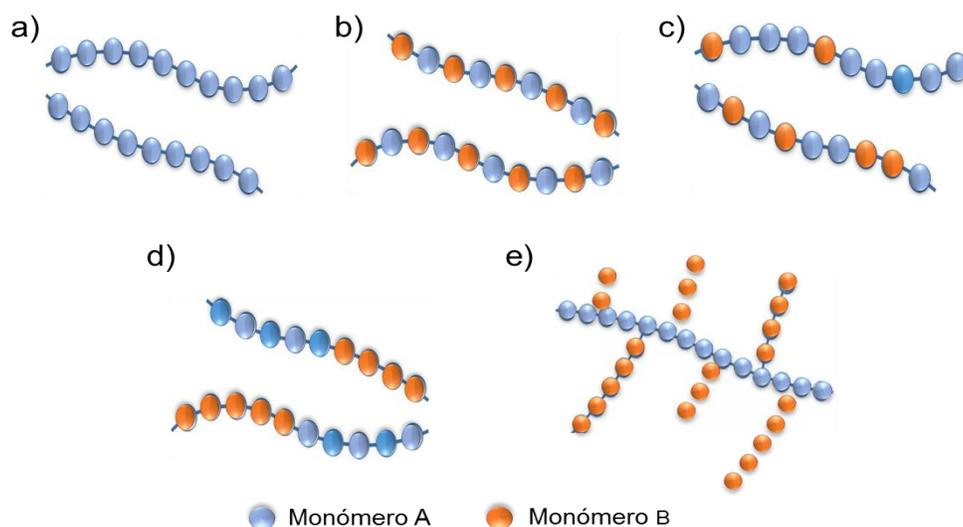


Ilustración 2. Clasificación de polímeros según su composición química a) homopolímero b) copolímero alternado c) copolímero aleatorio d) copolímero de bloque e) copolímero de injerto.

Tipo de polimerización

- Polímeros de adición: Formados por la adición repetida de moléculas de monómero, los monómeros son hidrocarburos insaturados y no generan producto de eliminación en las reacciones de polimerización correspondientes.
- Polímeros de condensación: Formados por la condensación repetida entre dos unidades monoméricas bifuncionales o trifuncionales diferentes, junto con la formación de un producto de eliminación.

1.2 POLÍMEROS INTELIGENTES

Los llamados “polímeros inteligentes” o “polímeros estímulo-responsivos” experimentan cambios físicos o químicos, en sus propiedades como consecuencia de pequeñas variaciones ambientales. Pueden responder a múltiples estímulos, como temperatura, pH, campo eléctrico o magnético, intensidad de luz, moléculas biológicas, etc., que inducen respuestas macroscópicas en el material (Ilustración 3). Las macromoléculas inteligentes lineales y solubilizadas pasarán de

monofásicas a bifásicas cerca de las condiciones de transición que dan lugar a hidrogeles sol-gel reversibles, las redes reticuladas inteligentes se someten a una reorganización de la cadena en las condiciones de transición donde la red pasa de un estado colapsado a un estado expandido, las superficies inteligentes cambian su hidrofiliicidad en función de una interfaz sensible que proporciona estímulos (Aguilar and San Román, 2014).

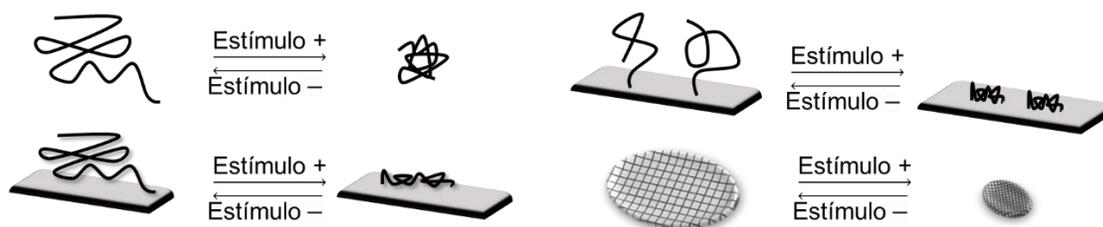


Ilustración 3. Polímeros estímulo-responsivos

Todos estos cambios se pueden utilizar en el diseño de dispositivos inteligentes para múltiples aplicaciones, por ejemplo, sistemas inyectables mínimamente invasivos; sistemas de administración de fármacos por pulsos o nuevos sustratos para cultivo celular o ingeniería de tejidos.

1.2.1 Polímeros pH-sensibles

Este tipo de materiales pueden definirse como polielectrolitos que incluyen en su estructura grupos ácidos o básicos débiles que aceptan o liberan protones en respuesta a un cambio en el pH externo. La manipulación de las cargas a lo largo de la cadena o la concentración de electrolitos presentes en el medio, resultan en fuerzas de repulsión electrostática que crean un aumento en el volumen del polímero, esta transición entre el estado estrechamente enrollado y expandido está influenciada por cualquier condición que modifique la repulsión electrostática, como el pH, la fuerza iónica y el tipo de contraiones. La transición del estado colapsado al estado expandido se explica por los cambios en la presión osmótica ejercida por contraiones móviles que neutralizan las cargas de la red (Dai, Ravi and Tam, 2008).

Los polímeros sensibles al pH contienen grupos débilmente ácidos como ácidos carboxílicos o básicos como amoníaco, que debido a su capacidad de ionización presentan respuesta al pH del medio. Por ejemplo, el ácido acrílico referido como AAc en el presente trabajo, tiene una constante de disociación (pKa) igual a 4.25 (Yin, 2013) y por encima de este pH, el grupo carboxílico se ioniza (Ilustración 4). Esto conduce a la repulsión electrostática entre las cadenas que pueden asociarse con el agua para causar el hinchamiento. Además, otros polímeros muestran un comportamiento opuesto. El polielectrolito catiónico 4-vinilpiridina (Ilustración 4), 4VP, muestra un comportamiento ionizado a valores de pH por debajo de un valor de 5.62 (Perrin, 1965). El estado de carga en estos materiales se revierte fácilmente al modificar el pH del medio; por lo tanto, el comportamiento de conmutación de los materiales sensibles al pH también es reversible.

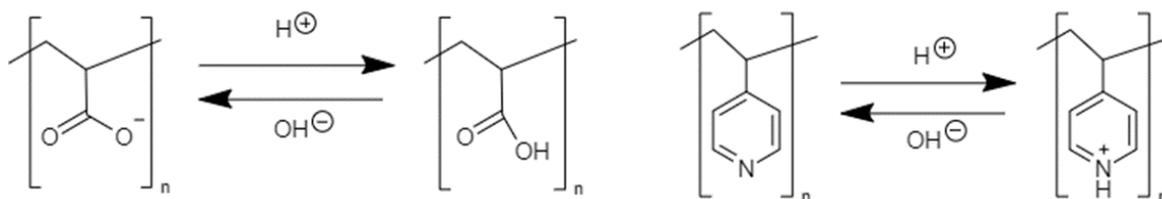


Ilustración 4. Estructuras ionizadas de los polímeros AAc (izquierda) y 4VP (derecha).

1.3 RADIACIÓN

La radiación es una forma de emisión o transmisión de energía en forma de ondas o partículas energéticas, proveniente de una fuente y que viaja a través del espacio o incluso a través de algún material. Los términos “radiación ionizante” o “radiación de alta energía” frecuentemente cubren un gran número de diferentes tipos de radiación, algunos de los cuales son haces de partículas cargadas, las que directamente ionizan las moléculas del medio irradiado; la radiación ionizante se localiza en el espectro electromagnético entre los 3×10^{15} y 10^{27} Hz, e incluye las ondas electromagnéticas de alta energía (rayos X y γ) y neutrones.

1.3.1 Radiación γ

La radiación γ es el producto de átomos radiactivos, dependiendo de la proporción de neutrones a protones dentro de su núcleo, éste tipo de radiación consiste de ondas electromagnéticas de longitud de onda más corta y, por lo tanto, energía fotónica muy alta. Cuando la energía de unión no es lo suficientemente fuerte como para mantener unido el núcleo de un átomo, se dice que el átomo es inestable, estos átomos con núcleos inestables cambian constantemente como resultado del desequilibrio de energía dentro del núcleo y con el tiempo, los núcleos de isótopos inestables se desintegran espontáneamente, o se transforman, en un proceso conocido como desintegración radiactiva. Se pueden emitir diversos tipos de radiación, desde el núcleo y/o sus electrones circundantes. Los nucleidos que sufren una desintegración radiactiva se llaman radionúclidos y cualquier material que contenga cantidades medibles de uno o más radionúclidos es un material radiactivo. Un núcleo que está en un estado excitado puede emitir uno o más fotones (paquetes de radiación electromagnética) de energías discretas. La emisión de rayos γ no altera el número de protones o neutrones en el núcleo, sino que tiene el efecto de mover el núcleo de un estado de energía superior a uno inferior (inestable a estable). La emisión de rayos γ con frecuencia ocurre después de la desintegración β , α y de otros procesos de desintegración nuclear (Stalter and Howarth, 2012).

Fuentes de radiación γ

Existen diversas fuentes de emisión, pero debido a sus características como tiempo de vida media y disponibilidad sólo algunos radionúclidos son ideales para el proceso de radiación, por lo que el Cobalto-60, con una vida media de 5.27 años se ha convertido en la mejor opción de fuente de radiación γ .

En su forma natural, el Cobalto-59 es un isótopo estable que, al ser bombardeado con neutrones, puede absorber uno en su núcleo para convertirse en el isótopo

radiactivo Cobalto-60, de acuerdo con el diagrama de desintegración radiactiva presentado en la Ilustración 5.

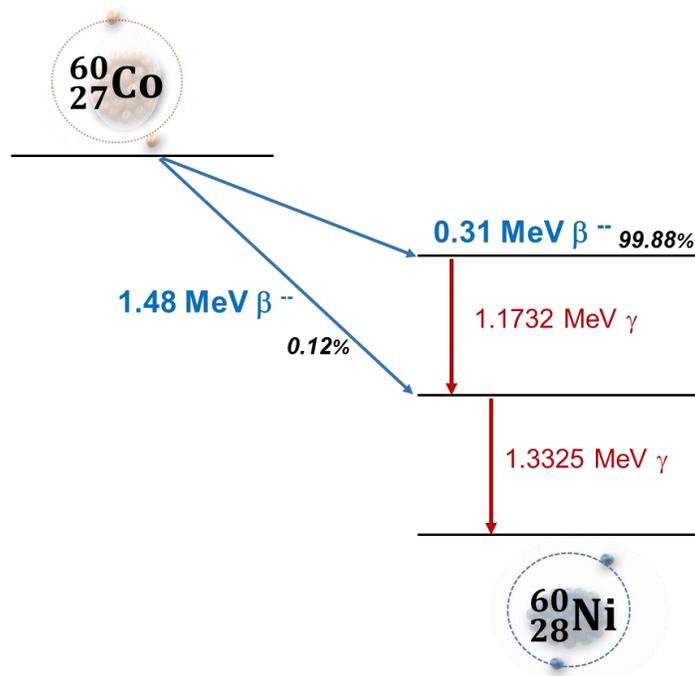


Ilustración 5. Esquema de decaimiento radiactivo del Cobalto 60.

Unidad de medida

La *exposición* se relaciona con la capacidad de los rayos γ de ionizar el aire. El coulomb por kilogramo ($C\ kg^{-1}$) es la unidad SI de exposición a la radiación ionizante y es la cantidad de radiación requerida para crear 1 C de carga de cada polaridad en 1 kg de materia (Drobny and Groenewoud, 2013). Sin embargo, el efecto de la radiación γ y otra radiación ionizante en el tejido vivo está más estrechamente relacionado con la cantidad de energía depositada que con la carga, a esto se llama la *dosis absorbida* (Drobny and Groenewoud, 2013).

El Gray (Gy), que tiene unidades de joule por kilogramo ($J\ kg^{-1}$), es la unidad SI de dosis absorbida y la cantidad de radiación requerida para depositar 1 J de energía en 1 kg de cualquier tipo de materia.

El rad es la unidad tradicional correspondiente (obsoleta), igual a 0.01 J depositados por kg; 100 rad = 1 Gy. Una unidad práctica y muy utilizada para la dosis absorbida es 1 kGy (1000 Gy).

1.4 IONIZACIÓN DE LA MATERIA POR RADIACIÓN γ

La radiación γ ioniza la materia a medida que pasa a través de ella, la ionización se lleva a cabo por tres diferentes procesos, el efecto fotoeléctrico, la producción de pares y el denominado efecto Compton.

1.4.1 Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico (Ilustración 6), describe el caso en el que un fotón γ de baja energía, transfiere su energía a un electrón de las capas más cercanas al núcleo (K o L), lo que provoca su expulsión con una energía igual a $h\nu - E_1$ donde E_1 representa la energía de enlace del electrón expulsado, el orbital interno del átomo queda vacío y el átomo excitado libera energía (E_1) en forma de radiación para regresar a su estado basal, resultando en un átomo ionizado. La energía cinética del electrón expulsado es igual a la energía del fotón gamma incidente menos la energía de enlace.

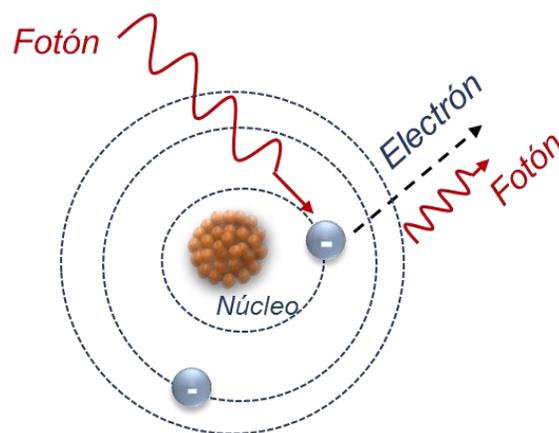


Ilustración 6. Esquema del efecto fotoeléctrico en la ionización de la materia por radiación γ .

1.4.2 Efecto Compton

El efecto o dispersión de Compton (Ilustración 7), es esencialmente una colisión elástica, donde un fotón γ incidente pierde energía debido a su interacción con un electrón que lo desvía de su curso, durante esta interacción, el fotón cede una fracción de su energía al electrón induciendo que este salga expulsado. El término “dispersión” es debido a que la energía del fotón original es emitida como un nuevo fotón γ de energía más baja cuya dirección de emisión es diferente a la del fotón γ incidente (Choppin *et al.*, 2013).

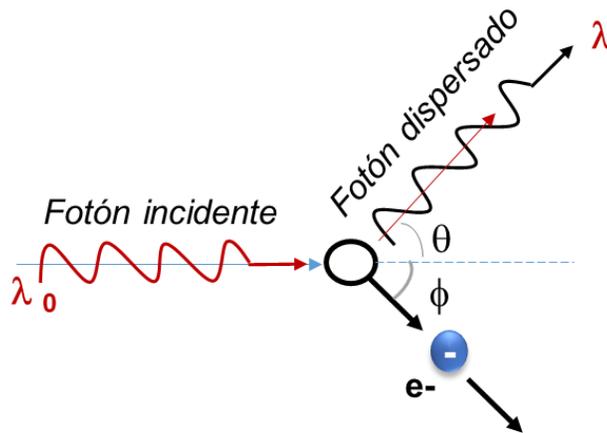


Ilustración 7. Esquema del efecto Compton de ionización de la materia por radiación γ .

1.4.3 Efecto de producción de pares

Este proceso no involucra a los orbitales del átomo para la ionización ya que un fotón γ interacciona con el campo magnético del núcleo de un átomo, convirtiéndose en la masa de un par electrón-positrón. Al final el rango de positrones, se combina con un electrón libre, los dos se aniquilan y toda la masa de estos dos se convierte luego en dos fotones de energía igual al fotón incidente (Choppin *et al.*, 2013). La producción en pares requiere que la energía γ incidente

exceda 1.02 MeV, debido a que la masa en reposo de un electrón corresponde a 0.51 MeV (Ilustración 8).

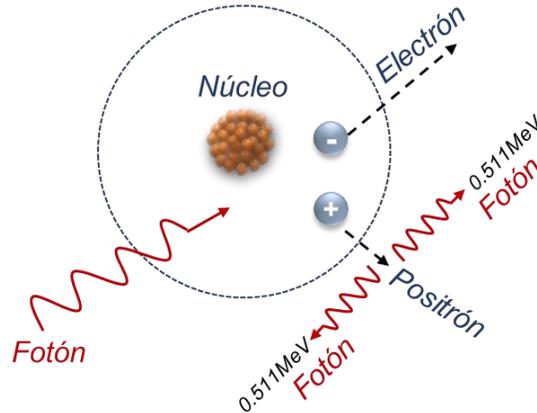


Ilustración 8. Esquema del efecto de producción de pares en la ionización de la materia por radiación γ .

1.4.4 Efecto de la radiación ionizante sobre los polímeros

El efecto principal de cualquier radiación ionizante se basa en su capacidad para excitar e ionizar moléculas, y esto conduce a la formación de radicales libres, que luego inician reacciones (Drobny and Groenewoud, 2013). Cuando la energía transferida al material irradiado es más alta que la energía de enlace de las moléculas del material, un electrón se expulsa y el átomo se ioniza, sin embargo, si la energía no es lo suficientemente alta para la ionización, el electrón se eleva a un nivel de energía superior (LUMO), lo que resulta en un electrón excitado. (Ilustración 9).

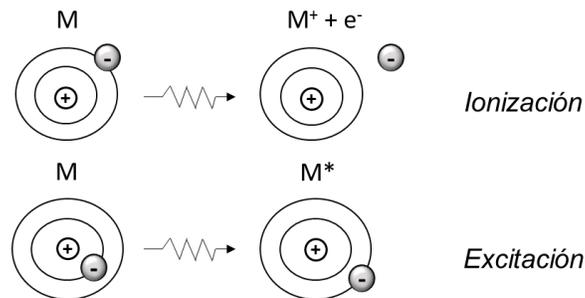


Ilustración 9. Diagrama de un átomo en su estado basal, ionizado y excitado.

Los efectos más importantes que la radiación trae en los polímeros son, la reticulación, es decir, la formación de entrecruzamientos intermoleculares en la red polimérica; degradación que es la división de enlaces en la cadena principal y las laterales; cambios en la insaturación y oxidación en presencia de aire u oxígeno que generan sitios activos en los polímeros. De esta manera, la radiación ionizante resulta ser un proceso de utilidad debido a sus ventajas respecto a los métodos convencionales de síntesis de materiales poliméricos, tales como que las propiedades fisicoquímicas de la matriz y del monómero a injertar no necesariamente deben ser parecidas, además de que no se requiere de una sustancia química que actúe como iniciador de la polimerización.

1.5 MÉTODOS DE INJERTO

La copolimerización de injerto es una forma de modificar polímeros a nivel superficial, el producto de injerto frecuentemente resulta en la superposición de propiedades de la cadena principal y las cadenas incorporadas. Entre los diversos métodos para injertar, es la radiación ionizante el método más limpio y versátil actualmente disponible (Hegazy *et al.*, 2001) y gracias a la disponibilidad de esta tecnología se presentan brevemente los métodos de injerto por radiación y posibles usos.

1.5.1 Método directo

En el método directo de irradiación se pone en contacto la película que se desea injertar y un monómero líquido o en solución, previo a la irradiación se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradian todos los componentes juntos (matriz, monómero y disolvente) de ahí que también se le conozca como irradiación simultánea (Ilustración 10).

La desventaja de este método radica en la formación de homopolímero en una alta proporción, éste fenómeno suprime el grado de injerto al incrementar la viscosidad

del medio cuando el homopolímero formado es soluble en el monómero o disolvente utilizado, debido a que se vuelve difícil la difusión del monómero en los sitios reactivos de la matriz; además, debido al consumo de monómero en la formación de homopolímeros, hay menos monómero disponible para la reacción de injerto.

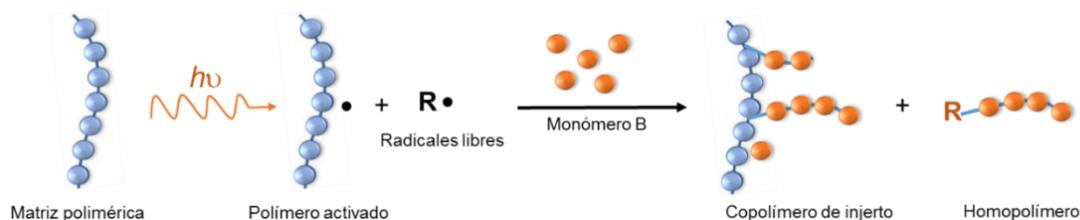
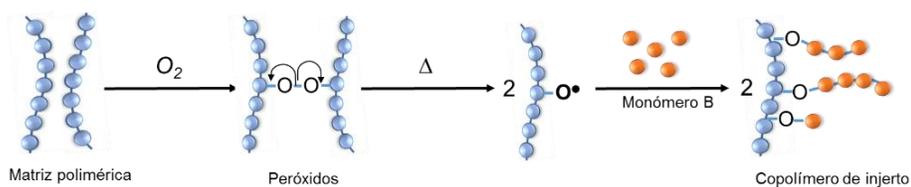


Ilustración 10. Esquema de reacción de síntesis del copolímero de injerto por método de irradiación simultánea.

1.5.2 Preirradiación Oxidativa

Para el caso del método de preirradiación oxidativa, primero se irradia el sustrato o matriz en presencia de oxígeno con la finalidad de favorecer la formación de peróxidos o hidroperóxidos sobre la superficie; el polímero irradiado se coloca en contacto con una disolución monomérica, aquí por acción de calentamiento externo, se produce la descomposición de los peróxidos que forman radicales libres en el polímero, lo que inicia la polimerización del monómero sobre los sitios activos de la matriz para obtener el copolímero de injerto (Ilustración 11). En esta técnica, el monómero a injertar no está expuesto a la radiación, por lo tanto, en este método disminuye la formación de homopolímeros.

Formación de peróxidos



Formación de hidroperóxidos

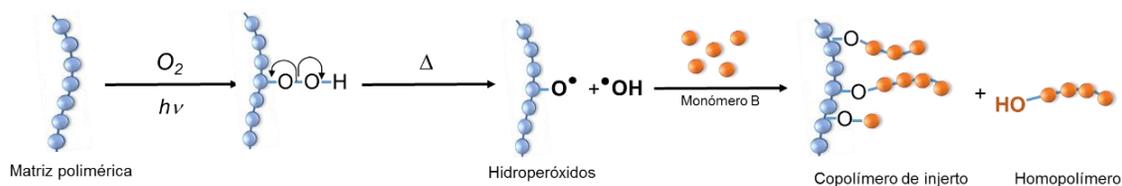


Ilustración 11. Esquema de reacción de síntesis del copolímero por método de preirradiación oxidativa.

1.5.3 Variables en la síntesis de copolímeros de injerto

Al realizar la copolimerización mediante radiación ionizante, sin importar el método se pueden modificar las siguientes variables con el fin de obtener mayor o menor porcentaje de injerto según se requiera.

Propiedades de la matriz polimérica

Las propiedades fisicoquímicas del sustrato polimérico afectan el rendimiento del injerto, pues la respuesta a la radiación juega un papel importante en las propiedades finales del material injertado. Basado en la sensibilidad de los polímeros a su exposición a la radiación, los polímeros se pueden clasificar como polímeros resistentes a la radiación, que se reticulan y que se degradan (Walo, 2017). Los polímeros que se degradan por efecto de la radiación se utilizan para la síntesis de injertos por el método directo, mientras que los polímeros más resistentes a la radiación pueden ser injertados por cualquier método de injerto (Nasef and Güven, 2012).

Monómero a injertar

El grado de injerto del copolímero depende en gran medida de las características fisicoquímicas del monómero, ya que acorde con su reactividad será el tamaño de cadena y con base en su estructura química es probable que los monómeros que tienden a hinchar el sustrato presenten mayor rendimiento, la difusión del monómero en la matriz también interviene en la reacción, siendo que los monómeros con menor tamaño tienden a difundirse en el sustrato y facilitar el injerto, el grado de injerto también está influenciado por la concentración de monómero y el tipo de solvente utilizado.

Dosis de irradiación

Con el incremento de la dosis de radiación el grado de injerto generalmente aumenta hasta un punto donde disminuye al alcanzar una alta tasa de radiación; el incremento en el grado de injerto se debe a la generación de mayor cantidad de sitios activos, dependiendo de la intensidad de radiación, el método de injerto y las propiedades de la matriz y del monómero a injertar, mientras que la disminución súbita del grado de injerto al ser expuesto a altas dosis de radiación se debe a reacciones de recombinación radical y rápida terminación de las cadenas injertadas.

Temperatura

En general, el grado de injerto aumenta con la temperatura de reacción, ya sea por cambios en la cinética de reacción, en la cinética de difusión del monómero en la matriz y en la descomposición de peróxidos que conducen a la formación de sitios activos que inician monómeros o el proceso de propagación de cadenas. No obstante, las propiedades del sustrato y del monómero a injertar son un factor importante pues en algunos casos puede favorecerse la homopolimerización o degradación de la matriz o el monómero.

Concentración del monómero y efecto del disolvente

Durante el proceso de injerto el disolvente ayuda en el hinchamiento de la matriz polimérica y por lo tanto mejorar la difusión del monómero a las partes internas de esta, lo cual incrementa la interacción entre los sitios activos de la matriz y las moléculas de monómero, obteniéndose así altos porcentajes de injerto, asimismo influye en el mecanismo de polimerización incluyendo la iniciación, propagación de la cadena y terminación, por lo tanto, tiene un efecto predominante en el grado de penetración del injerto y la uniformidad de este.

Por otra parte, la disponibilidad de unidades monoméricas proporcionadas por una alta concentración favorece el incremento en el grado de injerto, hasta un punto donde la matriz polimérica presenta un hinchamiento máximo con movilidad en las cadenas poliméricas crecientes dificultando la difusión del monómero y la terminación prematura, resultando en menor grado de injerto (Rudin and Choi, 2013).

1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN POLÍMEROS

La caracterización típicamente tiene como objetivo conocer el desempeño del material modificado y generar propuestas de mejora, los procesos empleados deben vincularse a las propiedades deseables del material, como resistencia, permeabilidad, estabilidad térmica y propiedades ópticas. Las técnicas de caracterización se utilizan normalmente para determinar la masa molecular, la estructura, la morfología, las propiedades térmicas y las propiedades mecánicas, debido a que las características de la matriz polimérica se vieron transformadas después de la reacción de injerto, es indispensable la caracterización del material, sobre todo en términos de la superficie del copolímero.

1.6.1 Determinación del grado de injerto

El grado de injerto del copolímero sintetizado (porcentaje en peso o en mol), se puede determinar gravimétricamente una vez completada la reacción de injerto,

las muestras deben lavarse con solventes adecuados, como el utilizado en la reacción, con el fin de eliminar el monómero sin reaccionar y el homopolímero libre sin disolver el copolímero de injerto, después el material se seca a cierta temperatura hasta obtener un peso constante con el fin de retirar el disolvente.

La determinación del grado de injerto se lleva a cabo mediante siguiente ecuación:

$$\text{Injerto (\%)} = \frac{(w - w_0)}{w_0} * 100$$

Donde w_0 corresponde al peso de la superficie sin injertar y w al peso del copolímero de injerto.

1.6.2 Espectroscopía Infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

En esta técnica, la radiación infrarroja se utiliza para observar grupos funcionales y se fundamenta en los modos vibracionales de los enlaces covalentes de las moléculas orgánicas a nivel superficial, permitiendo una rápida caracterización. La actividad en IR depende del cambio del momento dipolar de la molécula sobre la absorción de luz.

La celda de reflectancia total atenuada (ATR) es un dispositivo capaz de medir los cambios que se producen en un haz de radiación infrarroja, cuando este entra en contacto con la muestra. Éste accesorio dirige un haz de radiación infrarroja a un cristal ópticamente denso con alto índice de refracción, como el Germanio; esta reflectancia crea una onda evanescente que se extiende a lo largo del cristal que entra en contacto directo con la muestra, el haz atenuado regresará el espectrómetro y se almacenará como una señal para producir el espectro de infrarrojo.

1.6.3 Análisis térmico

El análisis térmico se refiere a una variedad de técnicas en las que una propiedad térmica de una muestra se mide continuamente a medida que esta se somete a un

perfil de temperatura predeterminado. Entre las técnicas más comunes están el *análisis térmico gravimétrico* (TGA) y la *calorimetría diferencial de barrido* (DSC).

DSC

Un análisis DSC (Ilustración 13), es una técnica donde la diferencia en el incremento del flujo de calor en una muestra y una referencia es medida en función de la temperatura, mientras son sometidas a un calentamiento constante en una atmósfera inerte. La temperatura, es la única variable medida y todas las demás variables son calculadas mediante los cambios de la variable medida y la diferencia de temperatura del material de referencia y la muestra.

La curva obtenida mediante esta técnica presenta las transiciones correspondientes a la *temperatura de transición vítrea* (T_g) la cual representa la región donde la fase amorfa de un polímero cambia desde un estado vítreo frágil a un líquido gomoso, efecto acompañado por un incremento súbito del flujo de calor; la *temperatura de fusión* (T_m) que corresponde a la temperatura donde se presenta el máximo flujo de calor de fusión y su contraparte la *temperatura de cristalización* (T_c) donde se presenta el mínimo flujo de calor. La entalpía asociada al cambio de fase se obtiene mediante la integración del calor total del cambio de fase.

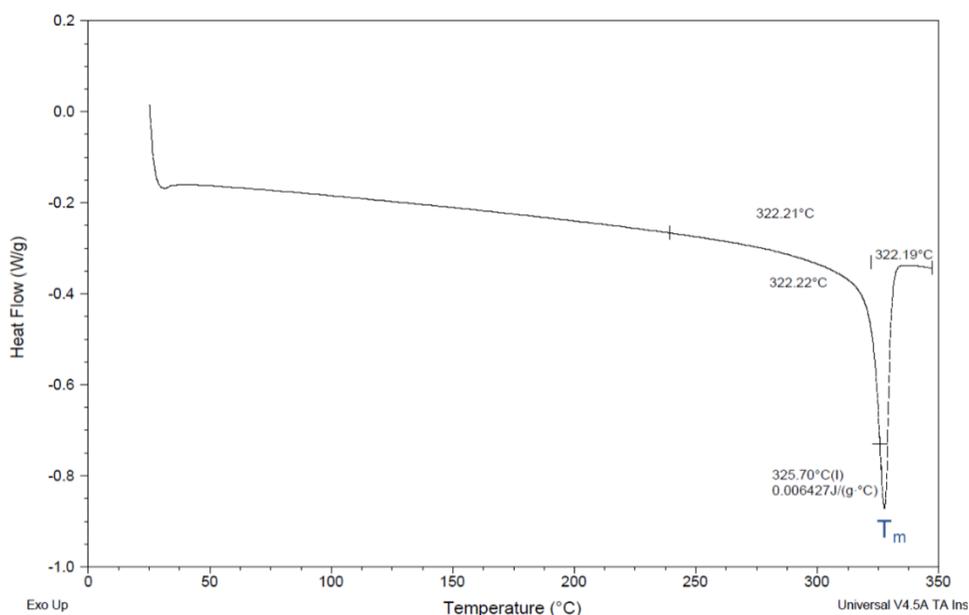


Ilustración 12. Curva de calorimetría diferencial de barrido de una muestra de politetrafluoroetileno.

TGA

El análisis TGA (Ilustración 14), es una técnica donde pérdida la masa de la muestra es medida en función de la temperatura, mientras la muestra es sometida a una rampa de calentamiento constante, usualmente en atmósfera inerte. Es una de las técnicas más importantes para estudiar y evaluar la estabilidad térmica, así como el comportamiento de descomposición de los polímeros bajo las condiciones controladas.

En relación a los polímeros, cuando estos son sometidos a una fuente de calor con un incremento constante, tienden a perder masa, aunque algunos pueden presentar un incremento de masa antes de la degradación en presencia de una atmósfera oxidante y una baja velocidad de calentamiento. La pérdida de masa de la muestra puede ser caracterizada como la evaporación de humedad absorbida, volatilización de residuos de solventes, oligómeros de bajo peso molecular que generalmente se volatilizan, así como otros productos de la degradación del polímero.

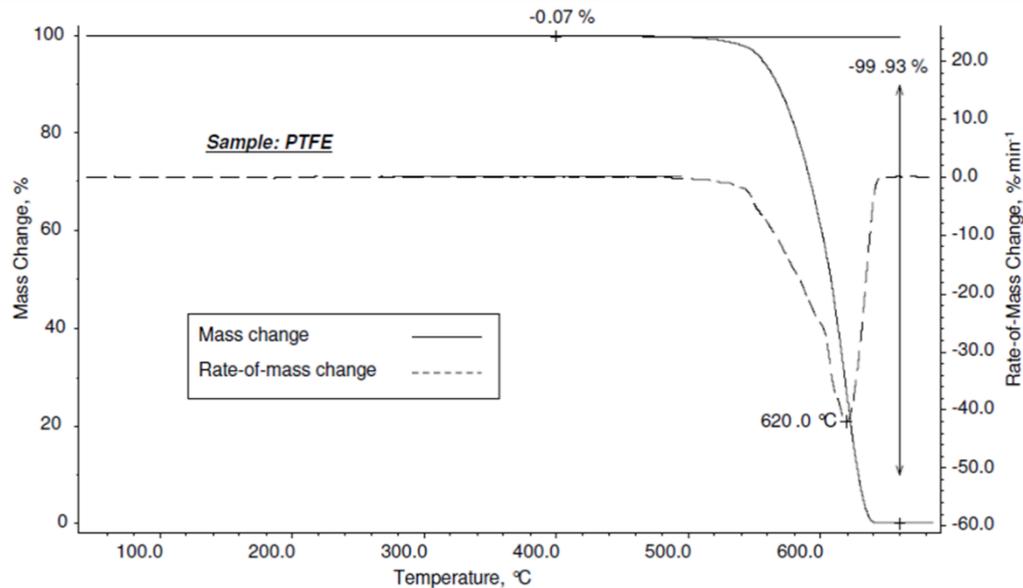


Ilustración 13. Curva de análisis TGA de una muestra de politetrafluoroetileno.

1.6.4 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el líquido moja la superficie. Desde el punto de vista del equilibrio termodinámico, la mojabilidad completa y parcial son dos regímenes de equilibrio distintos (Grundke, 2008). La humectación completa significa que el ángulo de contacto entre un líquido y una superficie plana sólida es cero, en este caso, el líquido forma una película muy delgada sobre la superficie totalmente hidrofílica; si el ángulo de contacto es menor a 90° la superficie presentará comportamiento hidrofílico y humectación parcial. En cambio, si el ángulo de contacto es mayor a 90° podemos hablar de una superficie de carácter hidrofóbico y nula mojabilidad (Ilustración 12).

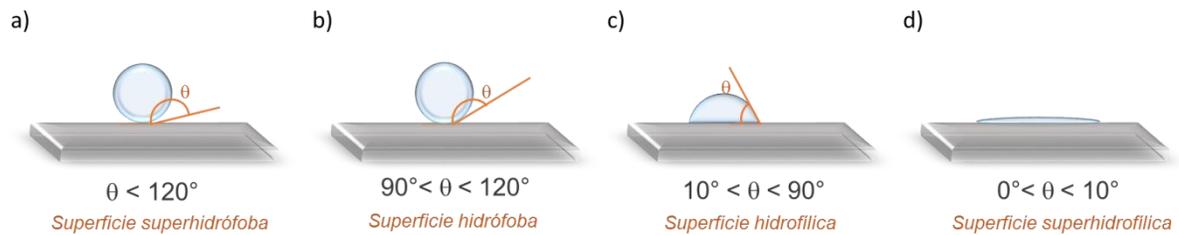


Ilustración 14. Clasificación de la superficie según su ángulo de contacto.

La completa mojabilidad de una biopelícula de aplicación médica puede ser indeseable pues promueve la bioadhesión. Los dispositivos médicos implantables son propensos a la adhesión de proteínas y células del huésped, lo que puede provocar reacciones adversas en el cuerpo, así como a la colonización de la superficie por microorganismos, esto provoca que el dispositivo sea un foco de infección (Pino-Ramos *et al.*, 2016).

1.6.5 Hinchamiento límite

Un polímero reticulado posee la capacidad de hincharse sin disolverse cuando entra en contacto con solvente habitual. El hinchamiento puede definirse como la capacidad de penetración de un disolvente al interior del material incrementando con esto su peso y volumen. El grado de hinchamiento del material, depende de muchos factores tales como la densidad de la red polimérica, la naturaleza del disolvente y la interacción del disolvente con el polímero.

La determinación del grado de hinchamiento se lleva a cabo gravimétricamente, en función del tiempo de interacción con el disolvente, mediante siguiente ecuación:

$$\text{Hinchamiento (\%)} = \frac{(w_S - w_D)}{w_S} * 100$$

Donde w_D corresponde al peso de la película seca y w_S al peso de la película hinchada.

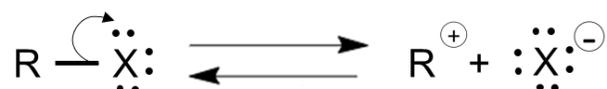
Este procedimiento se lleva a cabo hasta que la masa de las películas permanece constante, dicha determinación se expresa como el porcentaje máximo de hinchamiento y el tiempo que tarda en alcanzar este estado de equilibrio, punto que corresponde al tiempo de hinchamiento límite.

1.7 CUATERNIZACIÓN DE AMINAS

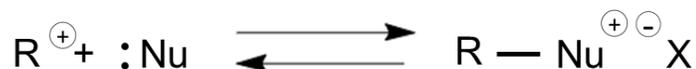
La reacción de Menshutkin, se refiere a la alquilación de una amina terciaria con un haluro de alquilo, para formar la sal cuaternaria de amonio correspondiente; debido al número de sustituyentes alquilo o arilo que poseen estos compuestos, la reacción de síntesis también se denomina cuaternización. El mecanismo de reacción que sigue la cuaternización de aminas (Ilustración 15), se ha determinado como un tipo especial de sustitución nucleofílica, donde dos moléculas neutras reaccionan para producir un compuesto con carga deslocalizada. (Wang *et al.*, 2005)

a)

Etapa 1:



Etapa 2:



b)

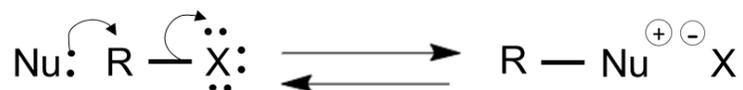


Ilustración 15. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de Menshutkin.

Por otra parte, las sales de amonio cuaternario producto de la reacción de Menshutkin, son compuestos catiónicos solubles en agua, que poseen un estado de ionización permanente e independiente del pH del medio, además de poseer potencial actividad como desinfectante. Gracias a la carga positiva que poseen, los átomos de nitrógeno pueden adsorberse a la pared celular de las bacterias a través de una interacción iónica con el fosfato de la bicapa lipídica, penetran en la pared celular y luego se adhieren a la membrana del citoplasma, lo que provoca la desnaturalización de las proteínas e induce la filtración de componentes intracelulares produciendo la muerte de las bacterias. Durante la inactivación de las bacterias, los grupos de amonio cuaternario permanecen intactos y conservan su capacidad antimicrobiana mientras estos estén unidos a la superficie polimérica, sin embargo, las sales de amonio cuaternario tienen una eficacia antibacteriana limitada en comparación con otros compuestos antibacterianos (Ren and Liang, 2016).

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Película de politetrafluoroetileno (PTFE) de dimensiones 300 mm x 300 mm x 0.1 mm de espesor fue utilizada como matriz polimérica, fue adquirida de Goodfellow (Inglaterra).

Los monómeros 4-vinilpiridina (95%), ácido acrílico (99%) y ácido metacrílico (99%) fueron suministrados por Sigma-Aldrich (Estados Unidos).

Los solventes tolueno, heptano, alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico fueron suministrados por Baker (Estados Unidos).

Los haloalcanos 1-bromoetano (99%), 1-bromohexano (98%) y 1-bromodecano (98%) fueron suministrados por Sigma-Aldrich (Estados Unidos).

Tubos de ensayo de vidrio Pyrex de 16 mm de diámetro y altura de 150 mm, junto con la varilla de vidrio de 4 mm de diámetro y altura de 150 mm fueron utilizados para hacer las ampolletas.

La fuente de radiación γ utilizada durante todos los experimentos es el isótopo Co-60 que está contenida en el Irradiador Gammabeam 651PT de tipo alberca profunda.

2.1.1 Preparación de los reactivos

Los monómeros empleados fueron purificados por destilación a presión reducida para retirar la hidroquinona monometil éter (MEHQ) que actúa como inhibidor de la polimerización. Se colocaron hasta un máximo de 50 mL de monómero en un matraz de fondo redondo dentro de un baño de silicona, se montó el equipo de destilación acoplado a una bomba de vacío y el líquido fue mantenido en agitación con calentamiento constante hasta alcanzar una temperatura ebullición a presión de vacío de 30 °C para ácido acrílico, 30 °C para ácido metacrílico y 40 °C para 4-

vinilpiridina. Posteriormente el monómero destilado es conservado en refrigeración a una temperatura de $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta el momento de su uso.

Como un procedimiento único, la película de PTFE de 0.1 mm de espesor, fue cortada en tiras rectangulares de 10 x 50 mm. Fue lavada durante 24 horas con agitación constante en una solución de agua-metanol y secada en una estufa al vacío a una temperatura igual a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h.

2.2 SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO

2.1.2 Copolímeros de injerto PTFE-*g*-AAc y PTFE-*g*-MAAc

El injerto de los monómeros acrílicos AAc y MAAC, fue llevado a cabo por el método de preirradiación oxidativa donde la ampolleta que contiene el sustrato polimérico PTFE previamente pesado se expuso a una determinada dosis de radiación γ , a temperatura ambiente en presencia de aire.

Posterior a la irradiación, se adicionó a la ampolleta 8 mL de una disolución acuosa del monómero correspondiente en la concentración (% v/v) deseada. Para la desoxigenación, la ampolleta fue sumergida dentro de un baño de agua-hielo y burbujeada con un flujo constante de argón por 15 minutos. Transcurrido este tiempo la ampolleta fue sellada con un soplete; después de alcanzar la temperatura ambiente la ampolleta fue introducida en un baño de inmersión térmica, a temperatura controlada y durante 16 h.

Pasado el tiempo de reacción, la ampolleta fue sustraída del baño de inmersión y enfriada hasta alcanzar la temperatura ambiente, subsecuentemente fue abierta. La película extraída fue inmersa en un frasco de vidrio y lavada con una mezcla de metanol-agua, en agitación constante por 12 h, con el fin de retirar el homopolímero no injertado. Transcurrido este periodo se renueva la solución para dejar agitando durante 12 h más. Posteriormente, la solución de disolventes fue retirada y la película fue secada en una estufa a presión reducida a temperatura

ambiente por aproximadamente 24 h, registrando el peso final de la película seca y grado de injerto.

2.1.3 Copolímeros de injerto (PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP y (PTFE-*g*-MAAc)-*g*-4VP

El injerto con la 4VP se llevó a cabo por el método directo de radiación. Se utilizaron los copolímeros con porcentajes de injerto de $42 \pm 3.4\%$ para AAc y de $41 \pm 3.2\%$ para MAAc. A cada película, respectivamente se le agregó 8 mL de una disolución de 4VP en metanol a la concentración (% v/v) deseada; la ampolleta fue burbujeada con un flujo constante de argón por 15 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido este periodo la ampolleta fue sellada y después de alcanzar la temperatura ambiente fue expuesta a una determinada dosis de radiación γ .

Posterior a la irradiación de la ampolleta, la película fue lavada en un frasco con metanol y secada siguiendo el procedimiento descrito en el punto 2.1, y de igual forma se determinó el grado de injerto por gravimetría.

2.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LA PIRIDINA CON HALOALCANOS

Se seleccionaron películas (PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP y (PTFE-*g*-MAAc)-*g*-4VP, con grado de injerto de 4VP de $33 \pm 1.3\%$ para el primer caso y de $42 \pm 1.9\%$ para el segundo y se registró su masa inicial. Posteriormente, las películas fueron colocadas en sendas ampolletas de vidrio a las cuales se adicionaron 4 mL de una disolución del haloalcano correspondiente (bromoetano, 1-bromohexano 1-bromodecano) en una concentración de 50% v/v en tolueno, después de la adición las ampolletas fueron selladas e introducidas en el baño maría a una temperatura controlada de 70 °C durante 24 h.

Transcurrido este periodo las ampolletas fueron abiertas y las películas injertadas fueron extraídas con tolueno durante 18 h, estas se secaron en la estufa de vacío a 40 °C y finalmente se almacenaron a temperatura ambiente.

2.4 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO

2.4.1 FTIR-ATR

Para esta técnica se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100, con una celda de reflectancia total atenuada con punta de diamante. La muestra para analizar fue secada en una estufa a presión reducida a 60 °C por 24 h antes del análisis. La película ya seca, es colocada sobre el equipo y presionada con la punta de diamante hasta ejercer una presión entre la prensa, la muestra y la punta no mayor a 100 unidades. Se realizó un barrido en el intervalo de longitud de onda de los 600 a 4000 cm^{-1} para su posterior interpretación e identificación de los grupos funcionales.

2.4.2 DSC

Para realizar este análisis de comportamiento térmico, se utilizó un equipo Differential Scanning Calorimeter, TA Instruments con charolas de aluminio. Antes de realizar el análisis, la muestra fue secada en una estufa a presión de vacío a 70 °C durante 48 h, se realizó un pequeño corte de la misma, de tal manera que la masa de la muestra se encontró entre 7 y 15 mg, entonces la muestra es colocada en el interior de una charola de aluminio. La cápsula es colocada al interior del equipo junto con una charola vacía que sirvió de referencia y se inició el calentamiento en una atmósfera inerte a una velocidad constante de 10 °C/min en un rango de 20 a 400 °C.

2.4.3 TGA

Para realizar este análisis de comportamiento térmico, se utilizó un equipo Thermogravimetric Analyzer Q50, TA Instruments con una charola de platino. Antes de realizar el análisis, la muestra fue secada en una estufa a presión reducida a 70 °C durante 48 h, se realizó un pequeño corte de la misma, de tal manera que la masa de la muestra se encontró entre 5 y 10 mg, entonces la

muestra fue depositada en la charola e ingresada al equipo posteriormente, se inició el calentamiento en una atmósfera inerte a una velocidad constante de 10 °C/min en un rango de 20 a 800 °C.

2.4.4 Ángulo de contacto

Para esta técnica las películas fueron humectadas completamente en agua y presionadas entre dos placas de vidrio de 7 x 7 cm, se secaron en una estufa a presión reducida a 60 °C durante 24 h para obtener una superficie plana.

La película seca se colocó en el interior de la cámara del equipo Drop Shape Analyzer, Kruss DSA, sobre la muestra fue depositada una gota de agua bidestilada con ayuda de una jeringa de émbolo con dentado helicoidal. Cuando la gota entró en contacto con la superficie del material, se realizó una captura de la imagen y con ayuda del software del equipo se realizó la medición del ángulo de contacto entre la película y la superficie de la gota; se realizaron 3 mediciones con la misma gota: al instante después de caer, un minuto después de la primera medición y 5 minutos después de la primera medición, con el fin de obtener el perfil de ángulo de contacto basado en el tiempo de interacción de la gota de agua con copolímero. El procedimiento se realizó por triplicado para obtener una medida de tendencia central que represente fidedignamente el ángulo de contacto con la superficie.

2.4.5 Hinchamiento límite

Para realizar las pruebas de hinchamiento, una muestra fue extraída con etanol, posteriormente, secada a presión de vacío por 12 h. Una vez transcurrido este periodo la masa de la película seca fue registrada. Para comenzar a medir el hinchamiento la película seca fue inmersa en un frasco de vidrio con agua bidestilada a temperatura constante igual a 25 °C. Cada determinado tiempo la película fue extraída y el exceso de agua fue retirado con un papel absorbente, la

masa de la película hinchada fue registrada y la película fue devuelta al frasco de agua, hasta que la masa de la película permaneció constante, es decir, alcanzó su hinchamiento límite. El grado de hinchamiento fue calculado gravimétricamente y el tiempo en el cual se alcanzó una masa constante corresponde al tiempo de hinchamiento límite.

2.4.6 pH crítico

La técnica de obtención del pH crítico está basada en el hinchamiento límite y el punto crítico fue calculado empleando la correlación de los datos experimentales en el software OriginPro. Para obtener esta determinación la película fue inmersa en una solución amortiguadora de fosfatos de pH conocido y extraída en el tiempo de hinchamiento límite para obtener el grado de hinchamiento dependiente del pH, cabe enfatizar que la misma película fue utilizada para todas las determinaciones, siendo lavada con agua destilada antes de cambiar la solución amortiguadora entre cada medición.

Las soluciones amortiguadoras se prepararon en un intervalo de pH de 2 a 11, los cálculos realizados fueron basados en la ecuación de Henderson-Hasselbach para preparar 50 mL de solución en una concentración 0.1 M; para obtener un pH entre 2.6 y 7.6 se requirieron 915 mg de fosfato de sodio dibásico y 467 mg de ácido cítrico los cuales fueron solubilizados en 40 mL de agua bidestilada, el pH deseado se ajustó con pequeñas adiciones de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio según fue requerido y por último se aforó hasta alcanzar el volumen deseado. Para preparar el mismo volumen de solución en el intervalo de pH entre 8.5 y 11.5 se requirieron 3.092 g de ácido bórico y al menos 500 mg de hidróxido de sodio.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS PTFE – g – AAc Y PTFE – g – MAAC

La parte experimental estuvo en concordancia con la literatura, donde resalta el hecho de que el grado de injerto se ve afectado por las condiciones de reacción (Walo, 2017), en consecuencia, un estudio de los injertos respecto a las variaciones en el medio de reacción es necesario para establecer los parámetros que brindan un injerto óptimo, es decir, el que posee las propiedades deseadas para su futura aplicación como biomaterial. Debido a su alta reactividad, el injerto de los monómeros AAc y MAAC se llevó a cabo por el método de preirradiación oxidativa (Ilustración 16), y se redujo la cantidad de homopolímero formado durante la síntesis del copolímero; la alta miscibilidad con los monómeros y el nulo hinchamiento de la matriz de PTFE en agua decidieron la elección de este disolvente para la obtención de injertos en superficie.

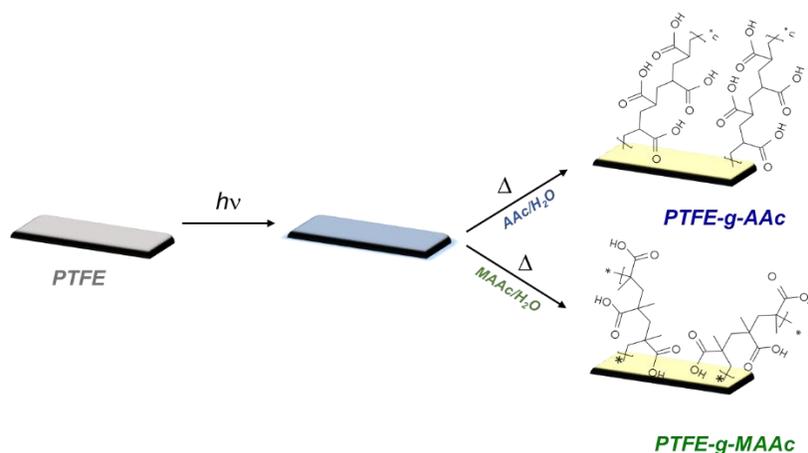


Ilustración 16. Esquema de síntesis de los copolímeros PTFE-g-AAc y PTFE-g-MAAc

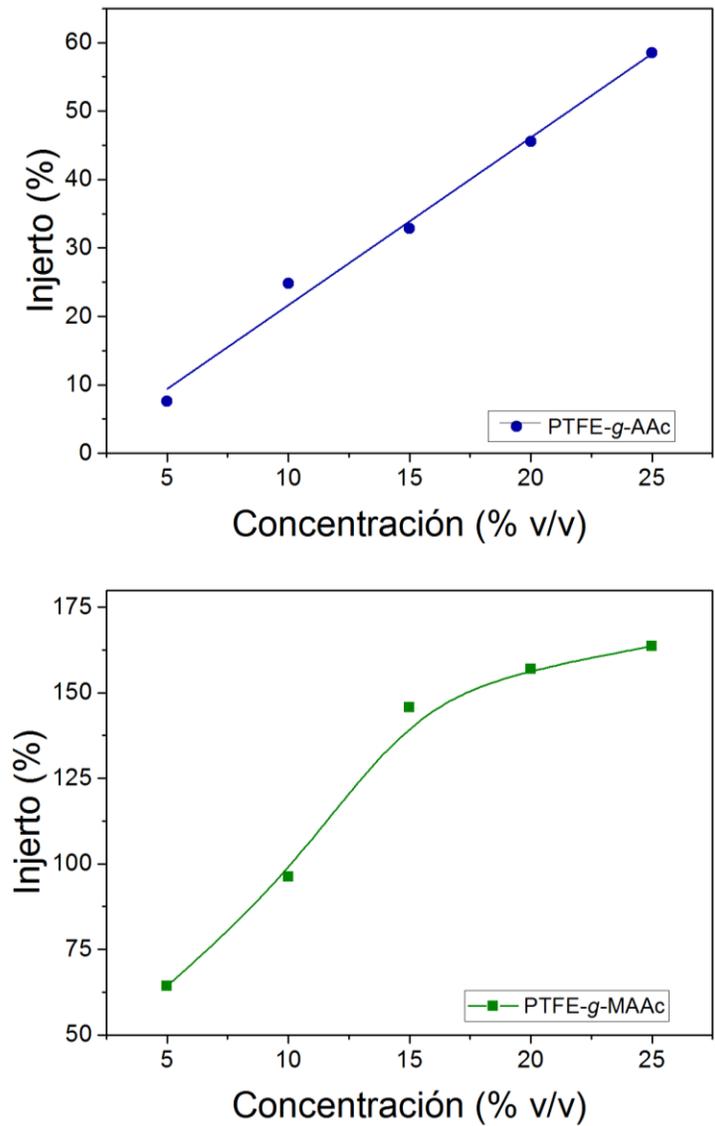
El diseño experimental para encontrar las condiciones adecuadas de reacción se dividió según el método de injerto; por preirradiación oxidativa las variables

estudiadas fueron concentración del monómero, dosis absorbida, temperatura y tiempo de reacción.

3.1.1 Efecto de la concentración del monómero

Las disoluciones de los monómeros AAc y MAAC fueron estudiadas en concentraciones del 5 al 25% v/v con una variación de 5% v/v entre cada muestra, con las condiciones de reacción: temperatura de reacción de 70 °C, tiempo de reacción de 20 h y dosis de radiación de 10 kGy.

El grado de injerto obtenido de ambos monómeros se presenta en los siguientes gráficos, donde en lo consecutivo, las reacciones con AAc son representadas en azul mientras que los experimentos de injerto de MAAC en verde.



Gráfica 1. Porcentaje de injerto dependiente de la concentración de monómero en la síntesis de los copolímeros PTFE-g-AAc y PTFE-g-MAAc.

Para el injerto de AAc, el efecto de la concentración del monómero presenta una tendencia lineal, generalmente la literatura refiere que el incremento en la concentración del monómero induce un incremento en la rapidez de reacción y el grado de injerto, además que al alcanzar altas concentraciones del monómero ambas variables presentan un valor constante o incluso un decrecimiento en el

porcentaje de injerto debido a problemas en la difusión del monómero; sin embargo, tal como se observa en la Gráfica 1, en el intervalo de estudio se alcanza un injerto de hasta 58% y la concentración de monómero no es lo suficientemente alta para provocar problemas de difusión.

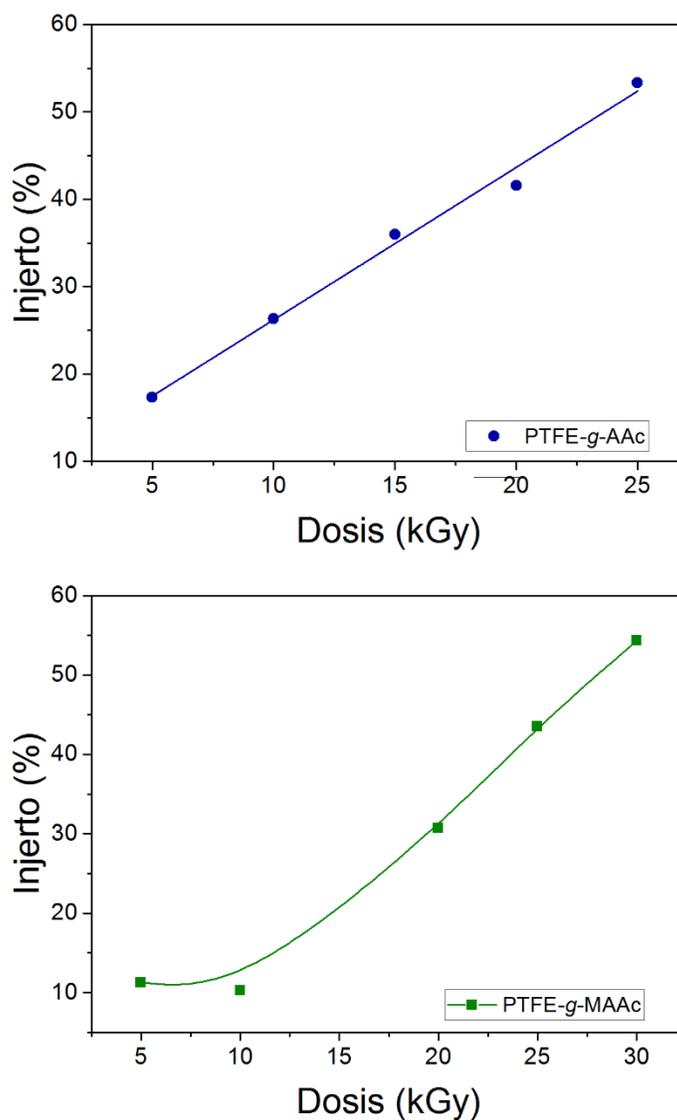
El injerto de MAAC (Gráfica 1) dependiente de la concentración de monómero, presentó las películas con injertos más altos, además de que estas manifestaron un hinchamiento de la matriz de PTFE de hasta 4 veces su área superficial inicial, lo cual señala que el injerto no solo se llevó a cabo en la parte superficial de la matriz sino existió una penetración del monómero en la masa de la película que también presenta sitios activos y por lo tanto, puede cambiar su configuración o promover la polimerización del monómero presente en el medio acuoso.

En este caso, todas las películas injertadas con ambos monómeros presentaron una gran cantidad de homopolímero en forma de gel incoloro el cual fue retirado según lo descrito en la sección experimental.

La concentración de monómero no resultó un parámetro ideal para el control de la síntesis de la reacción de injerto, debido a que aunque en el caso del MAAC presentó un máximo, los injertos sobrepasan por hasta un 40% el injerto esperado.

3.1.2 Efecto del cambio en la dosis de radiación

Debido a que el PTFE presenta degradación ante la radiación γ , se estudiaron dosis de radiación relativamente bajas en el intervalo de 5 a 25 kGy con una variación de 5 kGy entre cada muestra. El resto de los parámetros permanecieron constantes, esto es, la temperatura de reacción 70 °C, tiempo de reacción de 20 h y concentración de monómero de 5% v/v.



Gráfica 2. Porcentaje de injerto dependiente de la dosis de radiación en la síntesis de los copolímeros PTFE-g-AAc y PTFE-g-MAAc.

Cualitativamente se pudo apreciar que a dosis de radiación por encima de los 20 kGy, las películas se volvieron quebradizas opacas, originada por los elevados injertos y la degradación del PTFE. Con una dosis igual a 25 kGy, se presentó además una alta cantidad de homopolímero (gel incoloro), el cual fue removido con una mezcla de disolventes polares (etanol-metanol o metanol-agua), en

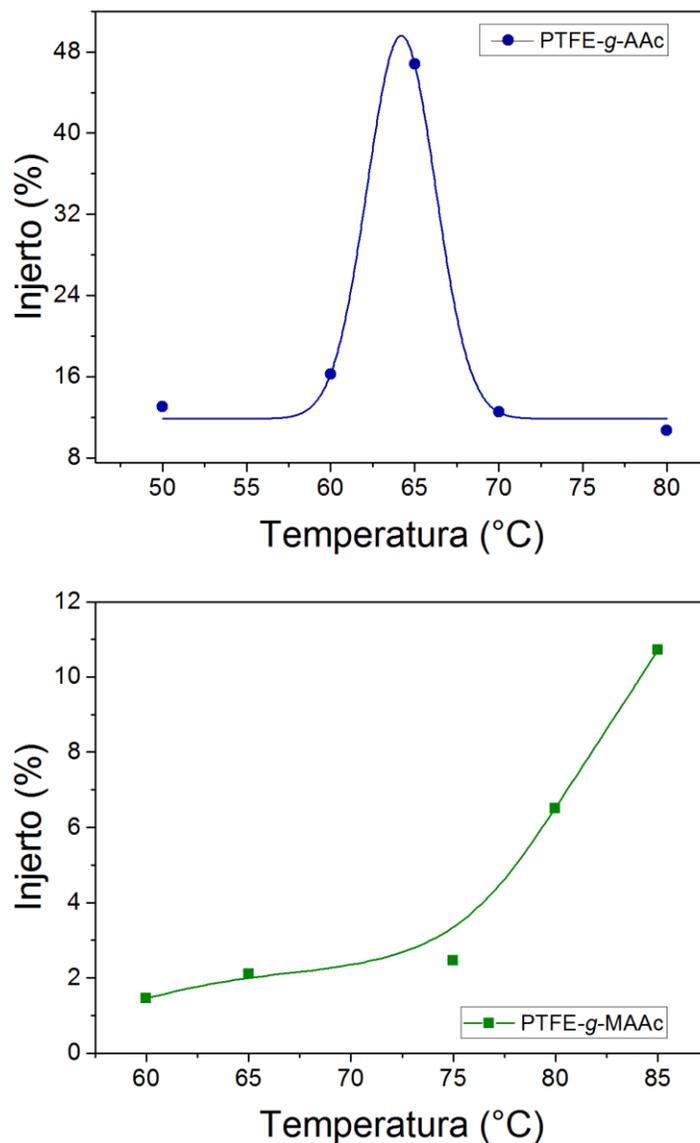
agitación constante por hasta 48 horas cambiando el disolvente cada 12 horas, esto indica la dificultad para remover el homopolímero.

A pesar de que a altas dosis de radiación las propiedades mecánicas de ambos copolímeros se vieron afectadas, no se observó una disminución en el peso de la muestra, como lo indica la Gráfica 2, lo cual supone que en el intervalo de dosis utilizado las cadenas de PTFE degradadas productos de la oxidación se mantienen en la película injertada. La disminución de fuerza tensil, puede deberse principalmente a la presencia de injerto en volumen y no solo a nivel superficial y a la degradación del PTFE.

La síntesis de películas con injertos mayores al 50% se lleva cabo mejor con dosis elevadas, aunque no se puede dejar de lado el sacrificio de las propiedades mecánicas de estas películas; y aunque el grado de injerto puede fácilmente predecirse, la desventaja que se produce cuando la película se encuentra seca, vuelve al material impráctico para su posterior tratamiento experimental.

3.1.3 Efecto del cambio en la temperatura de reacción

Se realizó el estudio de la temperatura de reacción en el intervalo de 50 a 80 °C para el injerto de AAc y de 60 a 85 °C para el injerto de MAAC. El resto de los parámetros permanecieron constantes en los siguientes valores: concentración de monómero de 5% v/v, tiempo de reacción de 20 h y dosis de 5 kGy.



Gráfica 3. Porcentaje de injerto dependiente de la temperatura de reacción en la síntesis de los copolímeros PTFE-g-AAc y PTFE-g-MAAC.

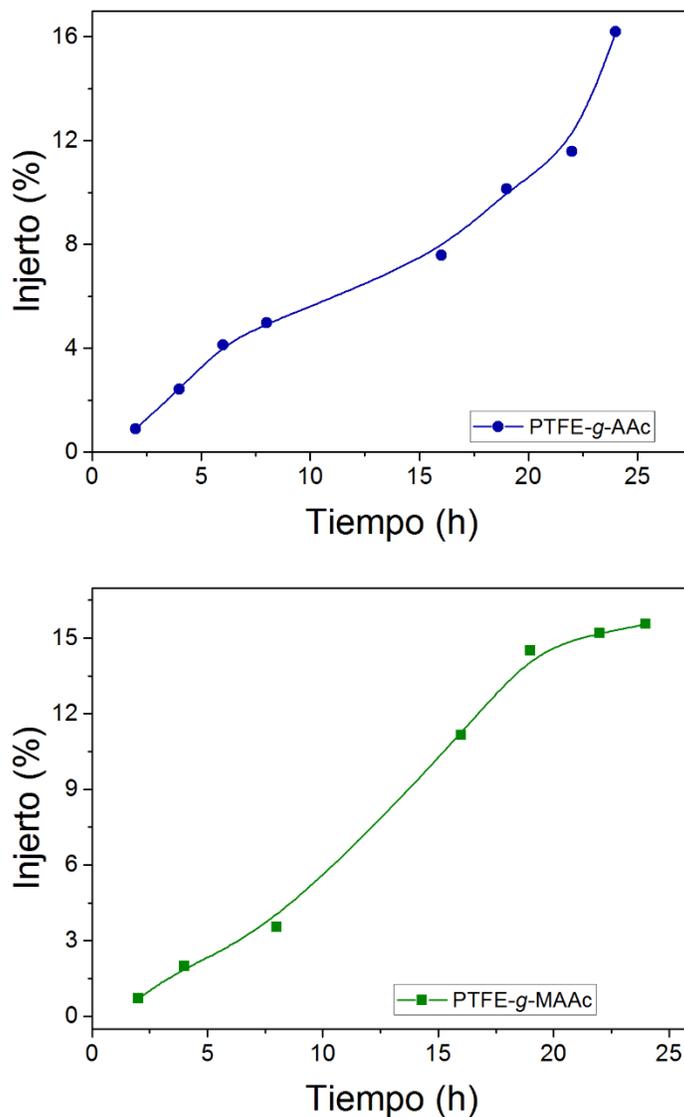
Para esta serie de experimentos se optó por irradiar una dosis pequeña para no comprometer las propiedades mecánicas del material sintetizado, sin embargo, este parámetro no resulta tampoco adecuado para predecir el grado de injerto en las películas, ya que en ninguna de las gráficas presenta una tendencia lineal, principalmente para el injerto de AAc (Gráfica 3).

Debido a la alta reactividad del AAc la reacción de polimerización requiere una energía de activación muy baja, del orden de 98 kJ/mol (Scott and Peppas, 1997), por lo que puede llevarse a cabo en temperaturas relativamente bajas, por este motivo el intervalo de estudio del efecto de la temperatura inició a 50 °C, donde el injerto máximo se observó a una temperatura igual a 65 °C. Después de esta temperatura se presenta un decrecimiento de 27% en el porcentaje de injerto a la temperatura de 80 °C, dicho comportamiento puede atribuirse a que la rapidez de la reacción en competencia, es decir, la de homopolimerización de ácido acrílico es mucho mayor.

Para el injerto de MAAC, la reacción sigue un comportamiento de tendencia exponencial, el cual puede ser descrito por la ecuación de Arrhenius comúnmente presentada como $k=k_0 e^{-E/RT}$ (Ashter, 2014), sin alcanzar un injerto máximo absoluto.

3.1.4 Efecto del cambio en el tiempo de reacción

El tiempo de reacción utilizado se realizó en el intervalo de 2 a 24 h, con diferentes incrementos entre cada medición. El resto de los parámetros permanecieron constantes, en los siguientes valores: temperatura de reacción 60 °C para AAc y 70 °C para MAAC, dosis de 10 kGy y concentración del monómero de 5% v/v.



Gráfica 4. Porcentaje de injerto dependiente del tiempo de reacción en la síntesis de los copolímeros PTFE-g-AAc y PTFE-g-MAAC.

El porcentaje de injerto se correlacionó positivamente con el tiempo de reacción en ambos casos. El injerto de AAc presentó hasta un 16% de injerto para un tiempo de reacción de 24 h, además se presentó una mayor reactividad y no exhibió una saturación completa en el intervalo estudiado ya que cada injerto mostró un crecimiento exponencial en el intervalo de estudio; comparativamente, el copolímero que contiene MAAc, no presentó una variación significativa después de las 18 horas de reacción, resultando en un injerto máximo de 15%, sin embargo, es importante resaltar que la temperatura de reacción entre ambas series de experimentos es diferente ($\Delta 10\text{ }^{\circ}\text{C}$), con el propósito de evitar y en la medida de lo posible la homopolimerización del AAc.

3.2 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS (PTFE – *g* – AAc) – *g* – 4VP Y (PTFE – *g* – MAAc) – *g* – 4VP

El injerto de la 4VP se llevó a cabo en un segundo paso sobre los copolímeros previamente sintetizados, a diferencia del paso previo, este monómero fue injertado mediante radiación simultánea de la muestra a temperatura ambiente.

Debido al método de síntesis, las variables estudiadas en la reacción de injerto fueron dosis y concentración del monómero; el disolvente empleado fue metanol seco para todos los casos.

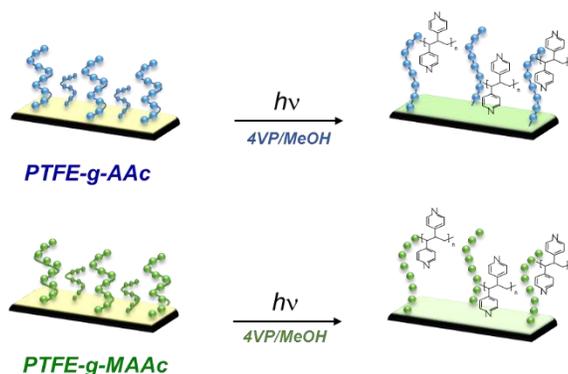
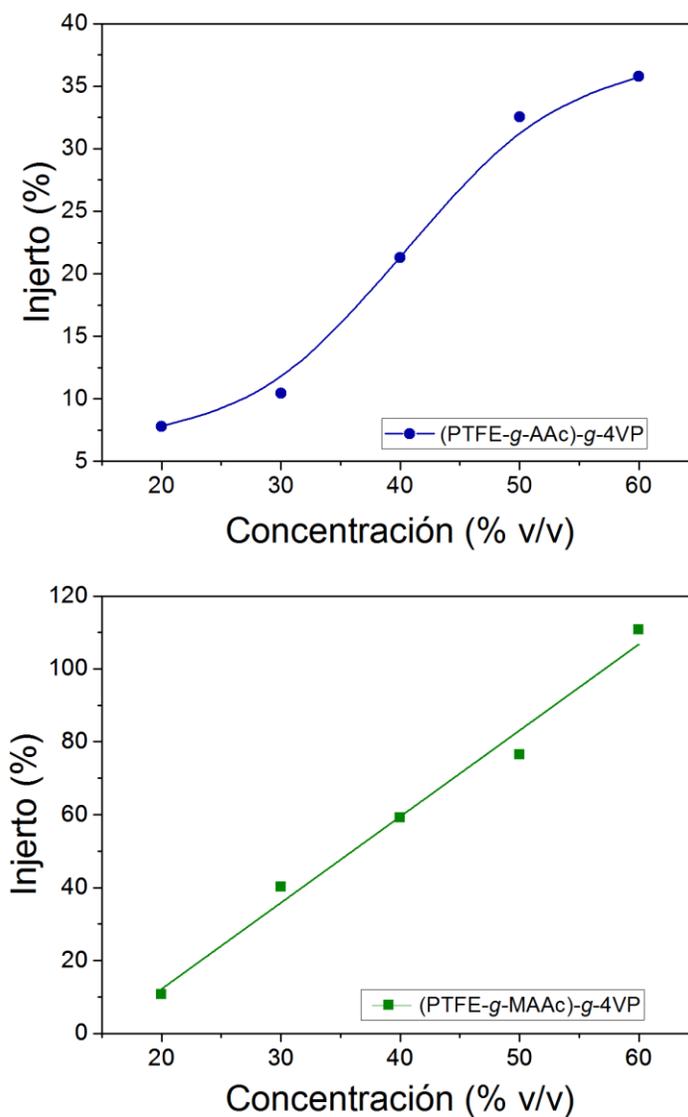


Ilustración 17. Esquema de síntesis de los copolímeros (PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP y (PTFE-*g*-MAAc)-*g*-4VP.

3.2.1 Efecto de la concentración del monómero

Las disoluciones de 4VP fueron estudiadas en concentraciones del 20 al 60% v/v con una variación de 10% v/v entre cada muestra con una dosis de 20 kGy.



Gráfica 5. Porcentaje de injerto dependiente de la concentración de monómero en la síntesis de los copolímeros PTFE-g-AAc y PTFE-g-MAAc.

Para el caso de los copolímeros con AAc, las películas obtenidas presentaron una intensa coloración verde, a lo largo de toda la superficie, lo cual posiblemente sea un indicador del acomodo superficial de la poli(4VP) ya que, las películas incrementaron el tono de su coloración en función del grado de injerto que poseen, siendo la última con injerto mayor al 35% la que adquiere una tonalidad azul intenso.

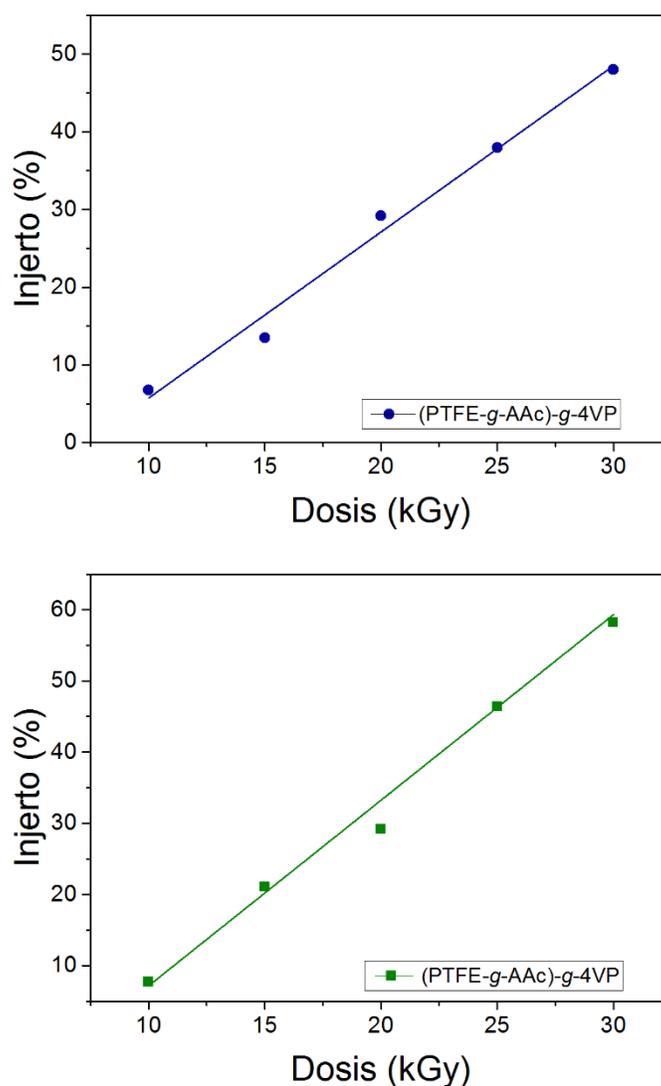
En esta serie de experimentos, aunque difícilmente, pudo controlarse el grado de injerto, al modificar las condiciones de dosis de radiación para alcanzar el injerto deseado.

En el experimento correspondiente a los copolímeros que contienen MAAC, las películas no adquirieron una coloración tan intensa como para AAc, sin embargo, presentaron un grado de injerto casi 4 veces mayor que el primer monómero, acompañadas de un cambio notable en su área superficial. Cualitativamente las películas obtenidas fueron de superficie homogénea y opaca, con excepción de la película que presentó un injerto cercano al 20%, la cual exhibió puntos de intensa coloración verde. Ninguna de las muestras obtenidas presentó un comportamiento quebradizo, lo que resultó útil en la manipulación de estas.

Para este caso, el grado de injerto presentó una tendencia linealmente dependiente de la concentración del monómero, lo cual permite una mejor predicción del grado de injerto según las condiciones experimentales y un mayor control del mismo, para dar pie a la reproducibilidad del grado de injerto.

3.2.2 Efecto de la dosis de radiación

Debido a la reactividad del monómero 4VP y a que las propiedades de la matriz de PTFE fueron modificadas anteriormente el primer monómero vinílico, se estudiaron también la dosis de radiación en el intervalo de 10 a 30 kGy con una variación de 5 kGy entre cada muestra. El resto de los parámetros permanecieron constantes, esto es la temperatura de reacción 70 °C, tiempo de reacción de 20 h y concentración de monómero 40% v/v.



Gráfica 6. Porcentaje de injerto dependiente de la dosis de radiación en la síntesis de los copolímeros PTFE-g-AAc y PTFE-g-MAAC.

Para el efecto de dosis de radiación, en los copolímeros que contienen AAc se encontró que los injertos de las películas alcanzaron hasta un 30%. Para las películas con un injerto superior al 40% se observó una reducción considerable en la flexibilidad, pues al poseer alto grado de injerto las películas se tornan muy rugosas y quebradizas. A pesar de que el efecto en la dosis produce injertos altos fácilmente reproducibles puede presentar cambios indeseables en la estructura de la matriz, afectando sus propiedades mecánicas volviéndolo un material poco viable para el estudio de alguna aplicación.

En los copolímeros con MAAC, se presentó un grado de injerto también elevado. Las películas que estuvieron en contacto prolongado con la disolución del monómero y presentaron un grado de injerto superior al 30% exhibieron un hinchamiento lineal, modificando su área superficial inicial, al secarse estas películas se tornaron rugosas y con puntos intensamente coloridos. La dosis absorbida presentó un comportamiento lineal en el intervalo estudiado, por lo que es factible predecir y reproducir los injertos deseados con dosis bajas, de tal manera que no se comprometa la integridad del material.

3.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LA PIRIDINA

La siguiente Tabla muestra el peso de las películas (PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP y (PTFE-*g*-MAAc)-*g*-4VP secas antes y después de la reacción de funcionalización.

Tabla 1. Porcentaje de cuaternización de la piridina en los copolímeros (PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP y (PTFE-*g*-MAAc)-*g*-4VP.

Muestra	Haloalcano	Masa		
		inicial (mg)	Masa final (mg)	Incremento (%)
(PTFE- <i>g</i> -AAc _{42%})- <i>g</i> -4VP _{33%}	Bromoetano	50.8	63.1	24.2
(PTFE- <i>g</i> -AAc _{42%})- <i>g</i> -4VP _{33%}	1-Bromohexano	57.3	67.2	17.3
(PTFE- <i>g</i> -AAc _{41%})- <i>g</i> -4VP _{33%}	1-Bromodecano	64.4	72.5	12.6
(PTFE- <i>g</i> -MAAc _{42%})- <i>g</i> -4VP _{41%}	Bromoetano	73.7	100.2	36.0
(PTFE- <i>g</i> -MAAc _{42%})- <i>g</i> -4VP _{41%}	1-Bromohexano	71.6	93.9	31.1
(PTFE- <i>g</i> -MAAc _{42%})- <i>g</i> -4VP _{41%}	1-Bromodecano	78.3	89.5	14.3

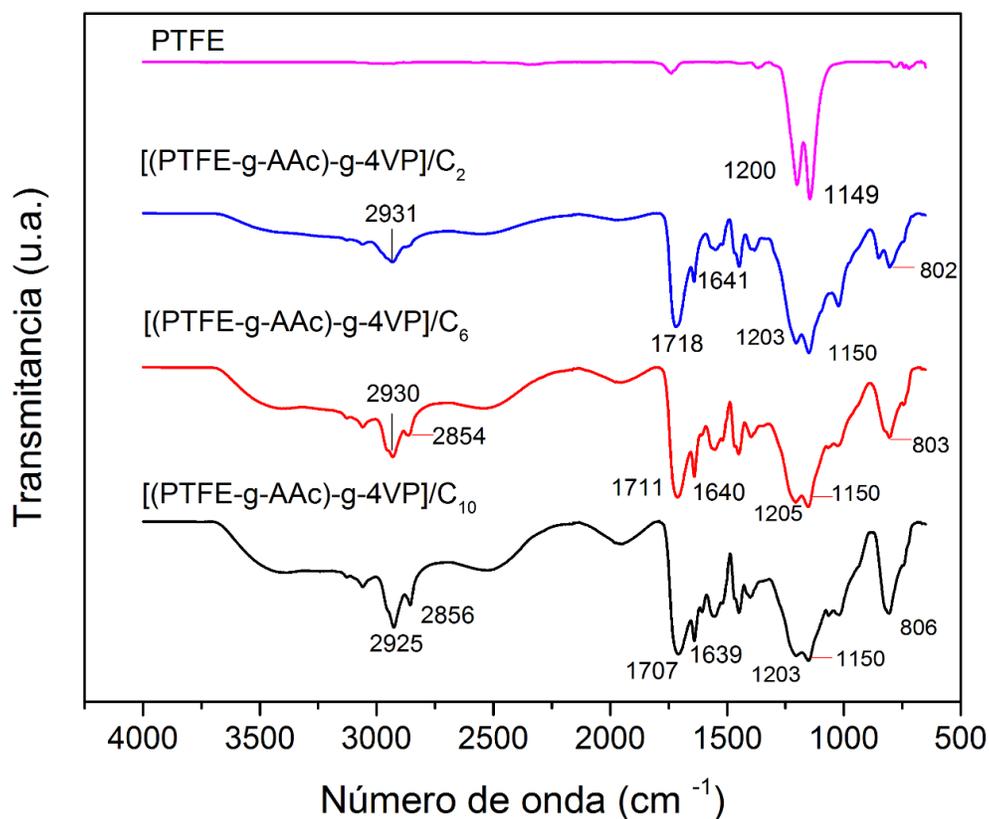
El grado de funcionalización se determinó gravimétricamente y resultó dependiente de la cantidad de grupos piridina presentes en el copolímero, se obtuvo un rendimiento máximo de 36% para el haloalcano con la cadena de carbono más pequeña. En ambos tipos de injerto ya sea con MAAc o AAc, se mostró que al incrementar el tamaño de la cadena del alcano, el grado de funcionalización disminuye, lo cual puede deberse al impedimento estérico

ocasionado por el incremento en el volumen de las moléculas halogenadas o incluso a la repulsión electrostática originada por el enlace iónico de la sal de amonio formada.

3.4 CARACTERIZACIÓN

3.4.1 FTIR-ATR

La Gráfica 7 presenta los resultados del espectro obtenido para la película de PTFE y las modificaciones realizadas en el copolímero de injerto (PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP con bromoetano (C₂), 1-bromohexano (C₆) y 1-bromodecano (C₁₀).

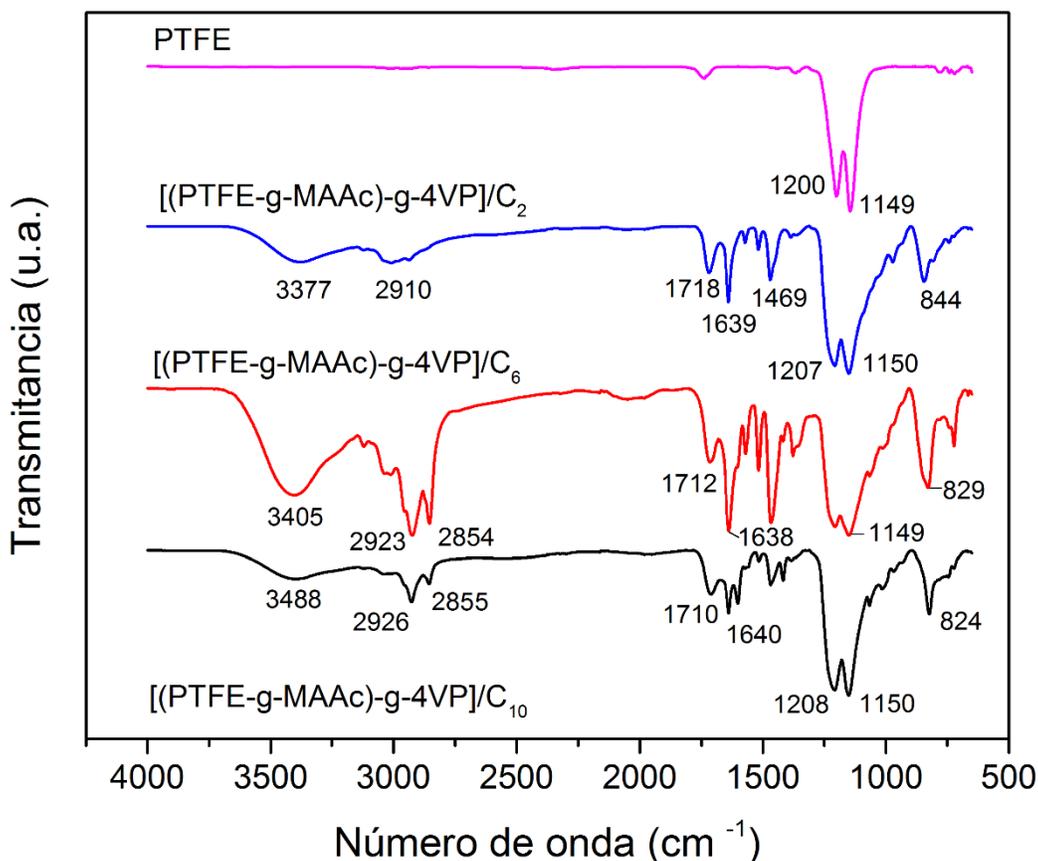


Gráfica 7. Espectro FTIR-ATR de las muestras de PTFE y (PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP derivatizadas.

Debido a su estructura, el espectro del PTFE presenta dos bandas intensas en 1200 y 1149 cm^{-1} atribuidas al estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos CF_2 , pero al ser modificado con el primer injerto de AAc, se observan las señales características del grupo OH alrededor de los 3300 cm^{-1} y una banda en 1718 cm^{-1} que describe el estiramiento del grupo C=O, confirmando que AAc fue injertado. Asimismo, en el segundo injerto con la 4VP, se observa una señal en 1640 cm^{-1} correspondiente al enlace C=N y la señal correspondiente al grupo hidroxilo pierde su intensidad, apareciendo en su lugar el ensanchamiento de dos bandas en 1203 y 1150 cm^{-1} el cambio en la amplitud de estas bandas anteriormente atribuidas al estiramiento de los grupos CF_2 de la matriz polimérica, puede deberse a la contribución del carbonilo y las interacciones intermoleculares del grupo hidroxilo no esterificado.

Una evidencia de la incorporación de la cadena bromada en la piridina es el incremento en la intensidad de las señales encontradas en 2925 y 2850 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento de CH_2 y CH_3 de los alcanos, así como el incremento en la intensidad de la señal encontrada en 807 cm^{-1} para el *rocking* de grupos CH_2 unidos por al menos 4 carbonos. Para los copolímeros [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/ $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ y [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, cuyos espectros son presentados en la gráfica 7, las señales se mantienen en aproximadamente los mismos números de onda, encontrando éstas en 2930 y 2854 cm^{-1} para el estiramiento de grupos CH_2 en los copolímeros funcionalizados con $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ y en 2925 y 2856 cm^{-1} en los copolímeros funcionalizados con $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$; en 1711 y 1707 cm^{-1} respectivamente el estiramiento del grupo C=O del AAc; y por último en 803 y 806 cm^{-1} el *rocking* de CH_2 .

Por su parte, en la Gráfica 8 se presentan los resultados del espectro infrarrojo obtenido para la película de PTFE y las diferentes modificaciones realizadas en el copolímero de injerto (PTFE-*g*-MAAc)-*g*-4VP.



Gráfica 8. Espectro FTIR-ATR de las muestras de PTFE y (PTFE-*g*-MAAc)-*g*-4VP derivatizadas.

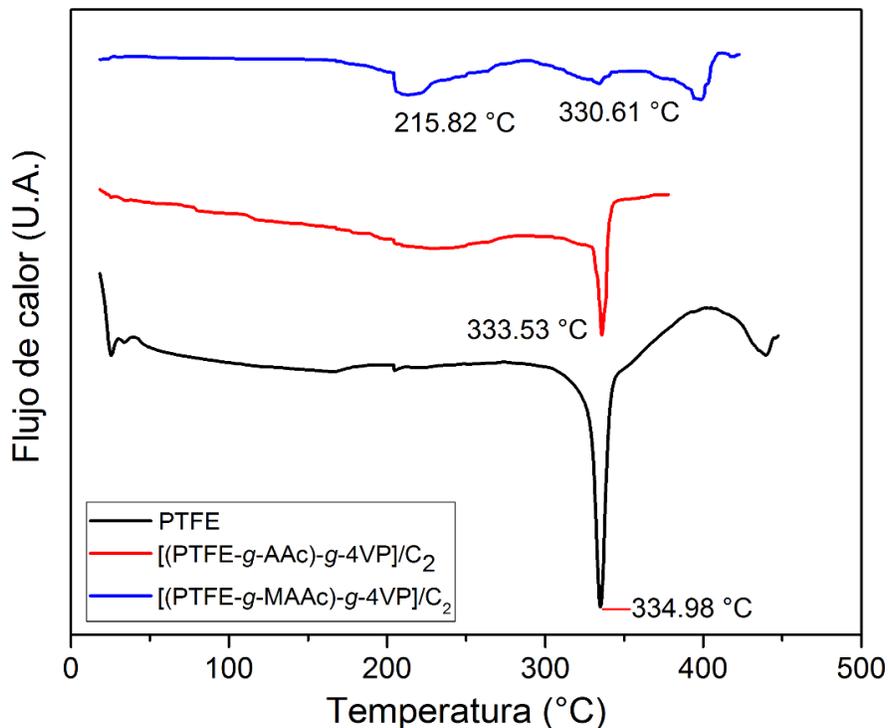
Igual que en el caso anterior, se presenta el espectro del PTFE con dos intensas bandas en 1200 y 1149 cm^{-1} , al ser modificado con el MAAc, se observan las señales características del grupo OH alrededor de los 3300 cm^{-1} , una banda en 1718 cm^{-1} que describe el estiramiento del grupo C=O y por último una pequeña señal en 2900 cm^{-1} que señala el estiramiento del grupo CH₃ contenidos en la estructura del MAAc. Asimismo, posterior al injerto en segundo paso de la 4VP, se observa una señal en 1640 cm^{-1} correspondiente al enlace C=N y en esta ocasión

la señal correspondiente al grupo hidroxilo del MAAc, encontrada alrededor de los 3300 cm^{-1} no reduce su intensidad pero conserva el ensanchamiento de dos bandas en 1207 y 1150 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del carbonilo.

En las películas modificadas con el injerto de MAAc en el primer paso, se observa la cuaternización de la 4VP en las señales encontradas entre 2920 y 2850 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento del grupo CH_2 y CH_3 , así como el incremento en la intensidad de la señal encontrada entre 820 y 840 cm^{-1} del *rocking* de grupos CH_2 , ocasionado por incremento en el tamaño de la cadena alquílica.

3.4.2 DSC

La Gráfica 9 muestra los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido, donde se observa la transición térmica de los diferentes materiales, en donde se encuentra el punto de fusión de la matriz y el efecto del injerto observado en el termograma.



Gráfica 9(PTFE-g-AAc)-g-4VP y (PTFE-g-MAAc)-g-4VP derivatizadas.

El punto de fusión del PTFE se observa en 334.98 °C, requiriendo una entalpía de 34.25 kJ g⁻¹. Debido a su modificación el copolímero que contiene AAc presenta esta misma transición con un desplazamiento de 1 °C, sin embargo, el material modificado con MAAC, presenta dos transiciones, la primera en 215.82 °C, posiblemente debida a un arreglo cristalino o reacomodo del polímero y la fusión de la matriz polimérica (PFTE modificado) en 330.61 °C presentando un desplazamiento de 3 °C, comparado por el PTFE testigo.

Tabla 2. Temperaturas de fusión obtenidas de los termogramas DSC de las muestras PTFE, (PTFE-g-AAc)-g-4VP y (PTFE-g-MAAc)-g-4VP derivatizadas

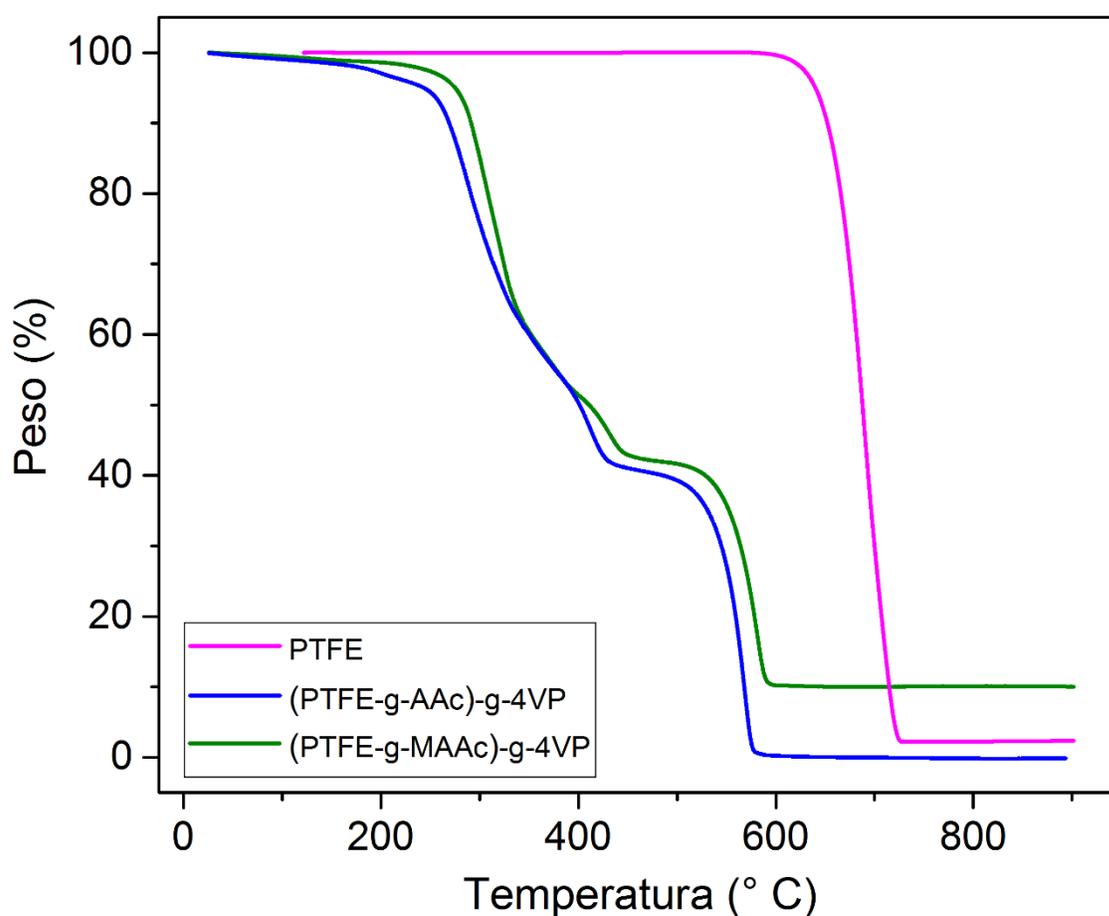
Muestra	Transiciones térmicas (°C)	T _m (°C)
PTFE	--	334.98
[(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C ₂ H ₅ Br	--	333.53
[(PTFE-g-MAAc)-g-4VP]/C ₂ H ₅ Br	215.82	330.61
[(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C ₆ H ₁₃ Br	249.69	330.89
[(PTFE-g-MAAc)-g-4VP]/C ₆ H ₁₃ Br	215.05	331.90

Los termogramas correspondientes a los copolímeros [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C₆H₁₃Br y [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C₆H₁₃Br resumidos en la Tabla 2, presentan una transición térmica, posiblemente debida al arreglo cristalino o arreglo del copolímero en 250 °C en las películas modificadas con AAc y de 215 °C para las modificadas con MAAC en el primer paso, mostrando que el injerto de los monómeros produce el abatimiento en el punto de fusión de la matriz en ambos materiales. Además los dos copolímeros presentaron una temperatura de fusión (T_m) del PTFE por encima de los 330 °C para la película testigo y las modificadas, mostrando gran estabilidad térmica, hasta la temperatura analizada mediante

DSC, incluso después de todo el proceso de injerto y funcionalización de la piridina.

3.4.3 TGA

La Tabla 3, presenta los resultados del estudio de estabilidad térmica y contiene la temperatura de pérdida de 10% en peso, dos temperaturas de descomposición (T_d) adicionales para el caso de las películas modificadas y el residuo resultante a 900 °C para todas las muestras. De este estudio se destaca que los copolímeros obtenidos, se descomponen más rápido que la matriz de PTFE sin modificar, esto debido a la modificación de su estructura química y el efecto de la radiación γ sobre la estabilidad del sustrato.



Gráfica 10. Termograma TGA obtenido de las muestras PTFE, (PTFE-g-AAc)-g-4VP y (PTFE-g-MAAc)-g-4VP.

El termograma mostrado en la Gráfica 10, muestra las diferentes curvas de descomposición térmica obtenidas para cada copolímero. Se observó una menor estabilidad en la película [(PTFE-g-MAAc)-g-4VP]/C₂H₅Br en comparación con la injertada con AAc en el primer paso ya que presenta una temperatura pérdida 10% de peso a 273.83 °C mientras que para el copolímero [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C₂H₅Br es de 287.85 °C. El comportamiento de las películas después de los análisis térmicos, no implica un impacto negativo en su aplicación como potencial biomaterial, pues en su campo de aplicación difícilmente será sometido a altas temperaturas.

Tabla 3. Temperaturas de descomposición y residuo resultante del análisis termogravimétrico de las muestras PTFE, (PTFE-g-AAc)-g-4VP y (PTFE-g-MAAc)-g-4VP derivatizadas.

Muestra	10% pérdida en			Residuo a
	peso (° C)	T _{d1} (° C)	T _{d2} (° C)	900 °C (%)
PTFE	536.67	574.10	-	2.37
[(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C ₂ H ₅ Br	287.85	300.92	574.77	10.03
[(PTFE-g-MAAc)-g-4VP]/C ₂ H ₅ Br	273.83	292.82	570.05	0.009

La Tabla 3, muestra que ambos materiales modificados comparten una temperatura de descomposición del injerto en 300.92 °C, para el copolímero que contiene AAc y de 292.82 °C para el que contiene MAAc, además de mostrar la descomposición de la matriz de PTFE en una temperatura cercana a la del sustrato sin modificar, es decir, de 574.77 °C para el primer caso y de 570.05 °C para el segundo.

3.4.4 Ángulo de contacto

Debido a que la aplicación de estos materiales podría ser en un sistema de carga y liberación de fármacos en sistemas biológicos, el estudio de la hidrofobicidad de la superficie del material es un factor, por lo tanto, el ángulo de contacto de las películas obtenidas fue determinado sobre el injerto binario y después de la cuaternización de la piridina con haloalcanos.

Tabla 4. Ángulos de contacto obtenidos de las películas de PTFE modificadas con injerto.

Muestra	Ángulo (°)
PTFE	104.7 ± 0.9
(PTFE- <i>g</i> -AAc _(65%))- <i>g</i> -4VP	59.2 ± 1.6
(PTFE- <i>g</i> -MAAc _(65%))- <i>g</i> -4VP _(24%)	53.8 ± 0.8
[(PTFE- <i>g</i> -AAc _(43%))- <i>g</i> -4VP _(34%)]/ C ₂ H ₅ Br	85.5 ± 3.3
[(PTFE- <i>g</i> -AAc _(43%))- <i>g</i> -4VP _(34%)]/ C ₆ H ₁₃ Br	76.7 ± 1.9
[(PTFE- <i>g</i> -AAc _(43%))- <i>g</i> -4VP _(34%)]/ C ₁₀ H ₂₁ Br	68.5 ± 1.8
[(PTFE- <i>g</i> -AAc _(43%))- <i>g</i> -4VP _(40%)]/ C ₂ H ₅ Br	61.3 ± 0.2
[(PTFE- <i>g</i> -AAc _(65%))- <i>g</i> -4VP _(40%)]/ C ₆ H ₁₃ Br	60.9 ± 1.0
[(PTFE- <i>g</i> -AAc _(65%))- <i>g</i> -4VP _(40%)]/ C ₁₀ H ₂₁ Br	56.0 ± 1.3

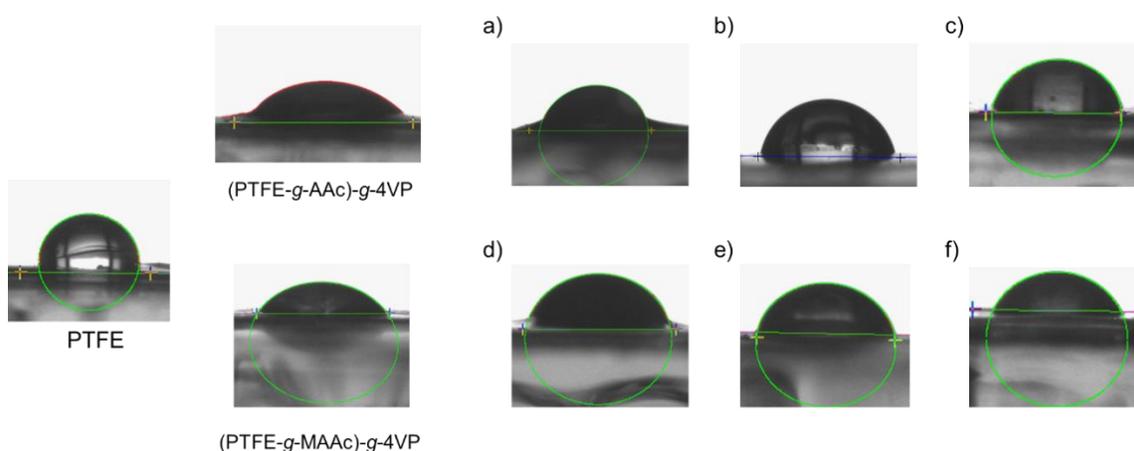


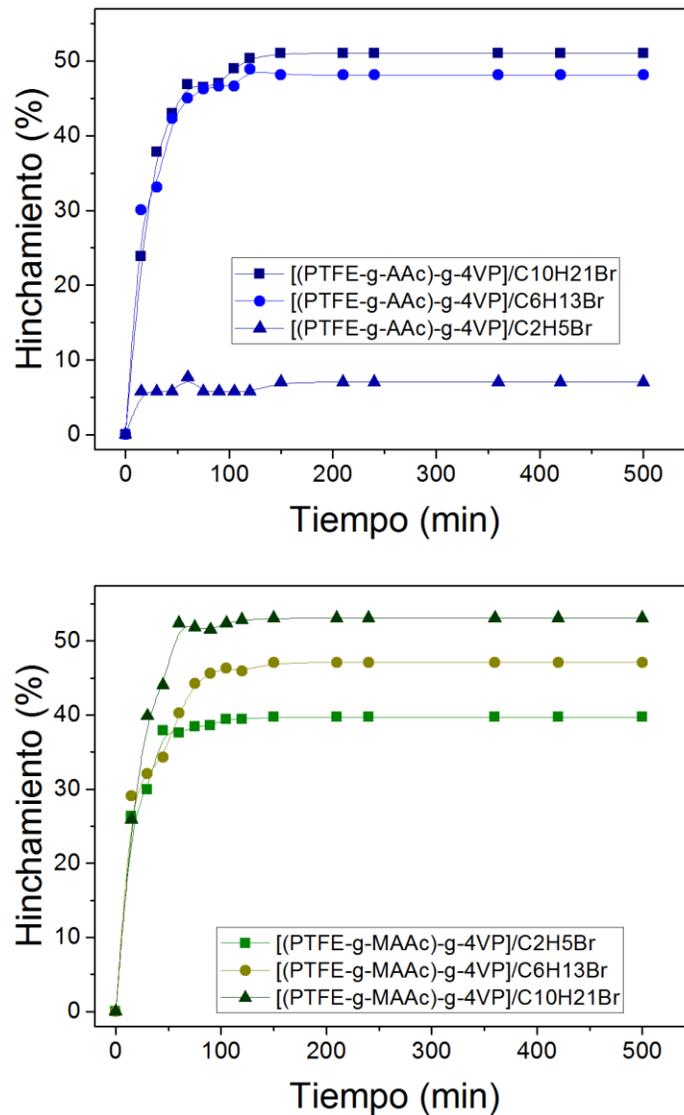
Ilustración 18. Imágenes del ángulo de contacto obtenidas en las películas a) [(PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP]/C₂H₅Br, b) [(PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP]/C₆H₁₃Br, c) [(PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP]/C₁₀H₂₁Br, d) [(PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP]/C₂H₅Br, e) [(PTFE-*g*-MAAc)-*g*-4VP]/C₆H₁₃Br y f) [(PTFE-*g*-MAAc)-*g*-4VP]/C₁₀H₂₁Br.

La Tabla 4 resume los valores de ángulo de contacto de diferentes películas modificadas notando que, en las películas donde la piridina está cuaternizada, el ángulo de contacto incrementó con respecto al paso previo de la cuaternización, esto se debe a la presencia de grupos hidrofóbicos aportados por el halogenuro de alquilo. Además se mostró el efecto del tamaño de la cadena alquílica en el ángulo de contacto, pues al incrementar el número de carbonos del alcano aumentó el carácter hidrofílico del copolímero, comportamiento que puede atribuirse a la disminución en el grado de funcionalización ya que al tener menor cantidad de cadenas alquílicas en la superficie, sin importar el tamaño de estas, decrece la hidrofobicidad.

Cualitativamente para el caso de las películas PTFE-*g*-AAc_(64.7%), [(PTFE-*g*-AAc_(43%))-*g*-4VP_(34%)]/C₂H₅Br y [(PTFE-*g*-AAc_(43%))-*g*-4VP_(40%)]/C₂H₅Br se mostró que después de realizar la medición, el material presentó hinchamiento en el lugar donde la gota se depositó, dejando perfectamente delineada la superficie de contacto con la gota de agua, incluso después de secar la película con un material absorbente.

3.4.5 Hinchamiento Límite

La Gráfica 11 muestra los cambios en peso debido al hinchamiento de los copolímeros en agua bidestilada en función del tiempo.



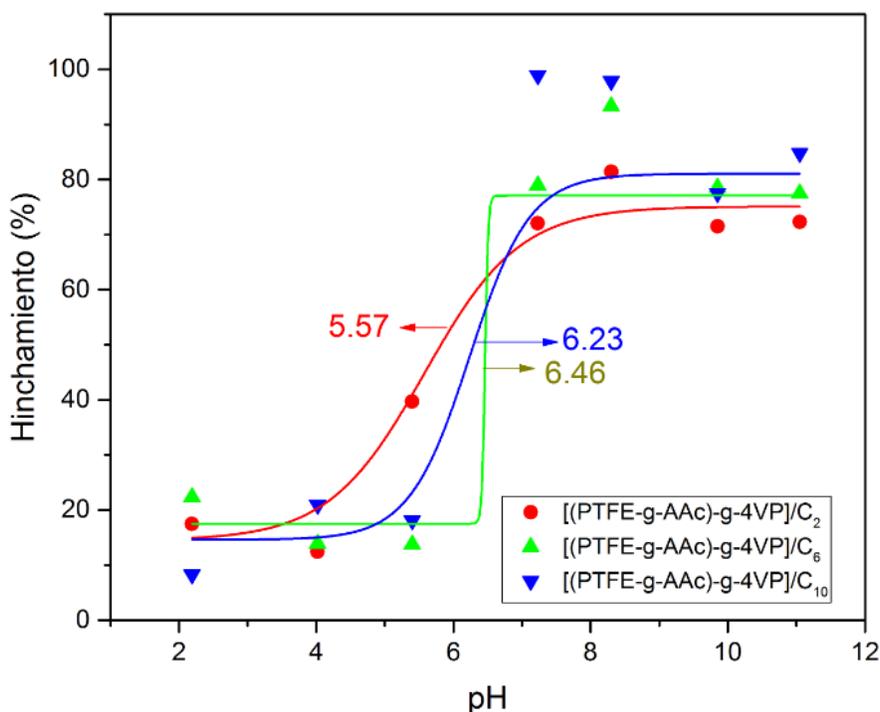
Gráfica 11. Hinchamiento límite en agua bidestilada de las películas (PTFE-g-AAc)-g-4VP y (PTFE-g-AAc)-g-4VP derivatizadas.

El perfil generado para los copolímeros (PTFE-g-AAc)-g-4VP derivatizados, indica que el equilibrio se alcanza a los 150 minutos. Cada película alcanzó el hinchamiento límite en porcentajes diferentes, esto es de 7.0% para [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C₂H₅Br, 39.7% para [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C₆H₁₃Br y 48.1% para [(PTFE-g-AAc)-g-4VP]/C₁₀H₂₁Br.

En cuanto a las películas con MAAc, se muestra que la estructura del monómero injertado genera variaciones en el grado de hinchamiento, pues para los copolímeros (PTFE-*g*-MAAc)-*g*-4VP cuaternizados se observó un hinchamiento más elevado. Las películas estudiadas alcanzaron su hinchamiento límite en 105 minutos y 39.4% para [(PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP]/C₂H₅Br, en 120 minutos y 44.9% para [(PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP]/ C₆H₁₃Br y de 51.04% para [(PTFE-*g*-AAc)-*g*-4VP]/ C₁₀H₂₁Br. Debido a su carácter hidrofóbico, la película de PTFE sin modificar no presentó hinchamiento durante esta determinación.

3.4.6 pH crítico

En la Gráfica 12, se presentan las relaciones entre el hinchamiento en equilibrio en función del pH del medio de las películas de (PTFE-g-AAc)-g-4VP funcionalizadas, a temperatura ambiente.



Gráfica 12. Respuesta del hinchamiento límite en función del pH del medio en películas de (PTFE-g-AAc)-g-4VP funcionalizadas.

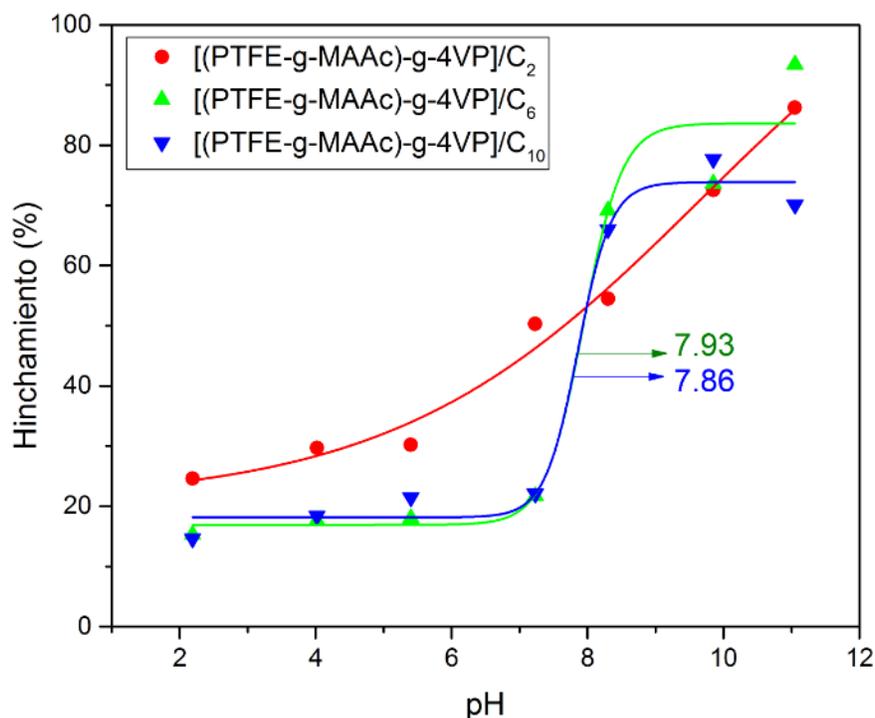
El hinchamiento límite en agua bidestilada se encontró a aproximadamente las 2 h en las tres películas obtenidas. El porcentaje de hinchamiento incrementó con el pH de la solución, a pH entre 2.2 y 5.4, las películas son menos hidrófilas y presentan enlaces de hidrógeno entre los restos carboxílicos del AAc; como se puede observar en la Gráfica 12 a un pH 8.3 o superior, no existen estas interacciones resultando en un material completamente hinchado.

El porcentaje de hinchamiento aumentó con el injerto, con respecto a la matriz de PTFE y también presenta influencia del tamaño de la cadena alquílica enlazada a la piridina; sin embargo, el punto crítico de pH, encontrado en el punto de inflexión

de la gráfica, fue más o menos constante, encontrándose en un intervalo entre 5.6 y 6.5. La sensibilidad al pH de las películas aumentó con el porcentaje de cuaternización, pues las películas que contienen una cadena alquílica más larga presentan menor grado de funcionalización y en consecuencia una mayor hidrofiliidad.

El desplazamiento del pH crítico de 5.6 a 6.5 entre las películas funcionalizadas con bromoetano y 1-bromodecano, se debe posiblemente al incremento en número de carbonos de la cadena alifática de la sal de amonio, ya que según lo reportado en la literatura, a mayor longitud, mayor pH crítico debido a que se requiere cada vez un mayor grado de ionización de los grupos ácidos del AAc para lograr la transición de contracción a hinchamiento; esto se explica porque para hincharse en un medio acuoso, deben vencerse las interacciones hidrofóbicas de sus cadenas alifáticas y permitir la solvatación con agua (Rogel Hernández *et al.*, 2003).

En la Gráfica 13, se presentan las relaciones entre el hinchamiento límite de las películas de (PTFE-g-MAAc)-g-4VP funcionalizadas, en sendas soluciones buffer a diferente pH a temperatura ambiente.



Gráfica 13. Respuesta del hinchamiento límite en función del pH del medio en películas de (PTFE-g-MAAc)-g-4VP funcionalizadas.

El hinchamiento límite en agua bidestilada se encontró a entre 1 h con 45 min y 2 h con 15 min para las tres películas obtenidas. El porcentaje de hinchamiento incrementó con el pH de la solución, a pH entre 2.2 y 7.2, las películas son menos hidrófilas y presentan enlaces de hidrógeno entre los restos carboxílicos del MAAc; como se puede observar en la Gráfica 13 se requiere un pH mayor que en el caso anterior e igual a aproximadamente 9.8 para minimizar el efecto de estas interacciones intramoleculares y sea posible obtener un material completamente hinchado.

El porcentaje de hinchamiento presentó un incremento de hasta 9 % más con el injerto de MAAc, con respecto a los copolímeros injertados con AAc en el primer

paso y permanece la influencia del tamaño de la cadena alquílica enlazada a la piridina. El punto crítico de pH, continuó más o menos constante, encontrándose en un intervalo en 7.9, este puede deberse a la ionización requerida de los grupos ácidos del MAAC para romper las interacciones hidrofóbicas aportadas por el metilo en su estructura, la adición de la cadena alifática a la piridina y la interacción por puentes de hidrógeno de los grupos ácidos presentes.

CONCLUSIONES

La 4VP se injertó con éxito sobre las películas de PTFE modificadas con AAc o MAAC, todas las películas modificadas presentan cambios significativos en su hinchamiento a diferente pH, con un rango de pH crítico entre 5.6 y 7.9. Las condiciones de concentración de monómero, temperatura de reacción, dosis de irradiación y tiempo de reacción influyeron en el grado de injerto de AAc y MAAC en películas de PTFE y a su vez estos porcentajes de injerto influyeron en la cantidad de 4VP injertada en el segundo paso. Con base en estos resultados, se puede concluir que para poder obtener PTFE-*g*-AAc con porcentajes de injertos mayores al 30%, es necesario utilizar una concentración del monómero de 15% v/v empleando agua como disolvente, a una dosis de 5 kGy y temperaturas de reacción de al 60 °C durante 16 horas. Estas condiciones son diferentes para PTFE-*g*-MAAC, en donde para obtener grados de injerto mayores al 30%, la concentración necesaria de monómero es de 15% v/v en agua, una dosis de 10 kGy y temperatura de 70 °C, durante 18 horas de reacción.

Para obtener un injerto de 30% de 4VP sobre las películas de PTFE-*g*-AAc y PTFE-*g*-MAAC es necesaria una concentración de 50% v/v para injerto sobre PTFE-*g*-AAc y de 30% v/v para injerto sobre PTFE-*g*-MAAC y dosis de 20 kGy.

Independiente del grado de injerto, dosis elevadas causan degradación en las películas volviéndolas frágiles por lo que las mejores muestras seleccionadas para su cuaternización se expusieron a una dosis acumulada de 25 kGy.

Con respecto a la derivatización con bromoetano, 1-bromohexano y 1-bromodecano, ésta se logró satisfactoriamente sobre los anillos de 4VP presentes en los injertos binarios, aunque no se observó una tendencia en los cambios de las propiedades fisicoquímicas con respecto al tamaño de cadena, el método utilizado fue efectivo para su modificación con los bromoalcanos utilizados. Al comparar los

materiales modificados con injerto binario y posteriormente derivatizados, se muestra su efecto en las propiedades fisicoquímicas del copolímero y su interacción con medios acuosos.

La modificación superficial de las películas de PTFE con el injerto binario funcionalizado reduce significativamente el carácter hidrofóbico del material original, incrementando su hidrofiliidad y en conjunto con la pH-respuesta las vuelve aptas para su potencial aplicación como biomateriales.

REFERENCIAS

- Aguilar, M. R. and San Román, J. (2014) 'Introduction to smart polymers and their applications', in Aguilar, M. R. and San Román, J. B. T. (eds) *Smart Polymers and their Applications*. Woodhead Publishing, pp. 1–11.
- Ashter, S. A. (2014) 'Mechanics of Materials', in Ashter, S. A. B. T.-T. of S. and M. L. (ed.) *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates. Plastic Films Technologies, Testing, and Applications*. Oxford: William Andrew Publishing, pp. 123–145.
- Bergmann, C. P. and Stumpf, A. (2013) 'Biomaterials', in *Topics in mining, metallurgy and material engineering*. Berlin: Springer.
- Bovey, F. A. and Winslow, F. H. (1979) 'Chapter 1 - The nature of macromolecules', in Bobey, F. A. and Winslow, F. H. B. T. (eds) *Macromolecules: An Introduction to Polymer Science*. Academic Press, pp. 1–21.
- Choppin, G., Liljenzin, J.-O., Rydberg, J., Ekberg, C., Choppin, G., Liljenzin, J.-O., Rydberg, J. and Ekberg, C. (2013) 'Absorption of nuclear radiation', *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. Academic Press, pp. 163–208.
- Dai, S., Ravi, P. and Tam, K. C. (2008) 'pH-Responsive polymers: synthesis, properties and applications', *Soft Matter*. The Royal Society of Chemistry, 4(3), pp. 435–449.
- Drobny, J. G. and Groenewoud, W. M. (2013) *Ionizing radiation and polymers principles, technology and applications*. Edited by J. G. Drobny. Amsterdam: William Andrew Publishing.
- Grundke, K. (2008) 'Characterization of polymer surfaces by wetting and electrokinetic measurements – contact angle, interfacial tension, zeta

potential', in *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, pp. 103–138

He, W. and Benson, R. (2017) '8 - Polymeric Biomaterials', in Kutz, M. B. T.-A. P. E. H. (Second E. (ed.) *Plastics Design Library*. William Andrew Publishing, pp. 145–164.

Hegazy, E.-S. A., AbdEl-Rehim, H. A., Kamal, H. and Kandeel, K. A. (2001) 'Advances in radiation grafting', in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, pp. 235–240.

Hiorns, R., Boucher, R., Duhlev, R., et al. (2012) *A brief guide to polymer nomenclature (IUPAC Technical Report)*, *A brief guide to polymer nomenclature (IUPAC Technical Report)*.

Nasef, M. M. and Güven, O. (2012) 'Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions', in *Progress in Polymer Science*, pp. 1597–1656.

Perrin, D. (1965) *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution*, *IUPAC Chem Data Search*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-vinylpyridine#section=Odor-Threshold> (Accessed: 13 March 2019).

Pino-Ramos, V. H., Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A. and Bucio, E. (2016) 'One-step grafting of temperature-and pH-sensitive (N-vinylcaprolactam-co-4-vinylpyridine) onto silicone rubber for drug delivery', *Designed monomers and polymers*. Taylor & Francis, 20(1), pp. 33–41.

Ratner, B. D. and Castner, D. G. (1996) 'Surface Modification of Polymers for Biomedical Applications: Chemical, Biological, and Surface Analytical Challenges', in *Surface Modification of Polymeric Biomaterials*. Boston, MA:

Springer.

- Ren, X. and Liang, J. (2016) 'Smart anti-microbial composite coatings for textiles and plastics', in *Smart Composite Coatings and Membranes*. Woodhead Publishing, pp. 235–259.
- Rogel Hernández, E., Licea Claverie, A., Cornejo Bravo, J. M. and Friedrich Arndt, K. (2003) 'Preparación de hidrogeles anfífilicos sensibles a diferentes valores de pH utilizando monómeros ácidos con espaciadores hidrofóbicos', *Journal of the Mexican Chemical Society*, 47(Julio-Septiembre), pp. 251–257..
- Rudin, A. and Choi, P. (2013) 'Chapter 1 - Introductory concepts and definitions', in Rudin, A. and Choi, P. B. T.-T. E. of P. S. & E. (Third E. (eds) *The Elements of Polymer Science & Engineering*. Boston: Academic Press, pp. 1–62.
- Scott, R. A. and Peppas, N. A. (1997) 'Kinetic study of acrylic acid solution polymerization', *AIChE Journal*. John Wiley & Sons, Ltd, 43(1), pp. 135–144.
- Stalter, R. and Howarth, D. (2012) 'Gamma radiation', in Feriz, A. (ed.). InTech, pp. 43–54.
- Walo, M. (2017) 'Radiation induced grafting', in Sun, Y. and Chmielewski, A. G. (eds) *Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing: Vol. 1*. Institute of Nuclear Chemistry and Technology.
- Wang, Y., Li, H.-T., Wu, T., Wang, C.-M. and Hanf, S.-J. (2005) 'Reaction mechanism study for the synthesis of alkylimidazolium-based halide ionic liquids', *Acta Physico-Chimica Sinica*, 21(5), pp. 517–522.
- Yin, Y. (2013) *Responsive photonic nanostructures: Smart nanoscale optical materials*. Royal Society of Chemistry (Smart Materials Series).