## **TESIS CON CARACTER ABIERTO**

### PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: JOSÉ GUSTAVO GUZMÁN MORENO FIRMA

TITULO: <u>Modificación Superficial de una película de Ácido Poliláctico</u> <u>con N-Vinilcaprolactama mediante el proceso de fotoinducción con luz</u> <u>UV.</u>

ASESOR: Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal FIRMA ∠

Mart.

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a <u>18</u> de	Agosto	de <u>2008</u>
STIGACION EN OLI		
T A A A A A A A A A A A A A A A A A A A		
OF CENTRO CENTRO	J. Maler	
Sello de la Institución	Dr. Juan Mé	ndez Nonell

Dr. Juan Mèndez Nonell Director General del CIQA



# Centro de Investigación en Química Aplicada

# TESIS

Modificación superficial de una película de Ácido Poliláctico con *N*-Vinilcaprolactama mediante el proceso de fotoinducción

Presentada por

José Gustavo Guzmán Moreno

Para obtener el grado de

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesor

Dr. Mario H. Gutiérrez Villareal



Saltillo, Coah.

Agosto, 2008

0 2 SEP 2008

#### CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

#### TESIS

Modificación Superficial de una película de Ácido Poliláctico con N-Vinilcaprolactama mediante el proceso de fotoinducción con luz UV

Presentada por:

JOSÉ GUSTAVO GUZMÁN MORENO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal

SINODALES

Dr. Ricardo Acosta Ortíz Presidente

Dr. Alfredo Rosales Jasso Secretario

Dr. José Gerar **L**ozano Yocal

Saltillo, Coahuila

Agosto, 2008

## Declaración

Declaro que la información contenída en la Parte Experimental así como en la parte de Discusión de Resultados de este documento forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, y que dicha información será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coah. a 18 de Agosto del 2008

José Gustavo Guzmán Moreno Nombre y Firma

## Dedicatoria

... A Dios por haberme brindado salud, paz y Sabiduría para lograr metas que parecían inalcanzables.

... A mis padres y hermano que con su amor, compañia, ayuda y consejos he alcanzado una vida llena de éxito y prosperidad.

... A Karina y su familia que me han brindado su cariño y confianza.

"El sabio a medias, reconociendo la irrealidad relativa del Universo, se imagina que puede desafiar sus leyes, ése no es más que un tonto vano y presuntuoso, que se estrellará contra las rocas y será aplastado por los elementos, en razón de su locura. El verdadero sabio conociendo la naturaleza del universo, emplea la Ley contra las leyes: las superiores contra las inferiores, y por medio de la alquimia transmuta lo que no es deseable, en lo valioso y de esta manera triunfa..."

El Kybalion

### Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero en el proyecto S53075Y para la realización de este proyecto de maestria.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada por haberme permitído realizar este trabajo de maestria en sus instalaciones.

A mi asesor, el Dr. Mario H. Gutiérrez Villareal, por el apoyo y dedicación durante mi investigación y desarrollo del proyecto.

A mis evaluadores el Dr. Ricardo Acosta Ortíz, Dr. Alfredo Rosales Jasso y el Dr. José G. Gaona Lozano por su valiosa aportación y tiempo dedicado en la revisión de este trabajo.

Nuevamente, al Dr. Ricardo Acosta por sus consejos en la búsqueda bibliográfica y utilización de fotoiniciadores para el proceso de fotoinducción. Al Dr. Luis E. Elizalde Herrera en la interpretación de espectros de FTIR y UV-vis.

A la Tec. Ma. Concepción González Cantú quien me capacitó para la utilización de los equipos y manejo de sustancias en el laboratorio. A la Lic. Maricela García Zamora por su colaboración en la purificación de reactivos en pruebas preliminares. Al M.C. María del Rosario Rangel Ramírez y Q.F.B. José Luis de la Peña por su ayuda en la caracterización de las muestras por FTIR y UV-vis, respectivamente.

A mi amigo Carlos Segio Tena y su esposa Olga Juárez quienes fueron una parte importante de mi vida en Saltillo. Gracias por su confianza y apoyo en tiempos difíciles.

A mis siempre amigos y compañeros de casa Miguel Ibañez, Edgar Vergara, Hugo Martínez, Rogelio Charles, Carlos Andrés, Enrique Arias, José Luis Castillo y Roberto Blanco; a mis amigos de maestria Konny, Maria Lizet, Nayelli, Nidia Carolina, Marisol, Adriana López, Lilliam, Manuel, Edmud, Dan Neftalí, Cano y J. Mota. Muchas gracias a cada uno de ustedes.

### Resumen

Se describe una técnica versátil y no destructiva para la modificación química superficial de polímeros biodegradables. En este trabajo se estudia el injerto de *N*-Vinilcaprolactama (VCL) sobre un substrato de Ácido Poliláctico (PLA), el cual es un polímero biodegradable y bioabsorbible que se obtiene a partir de fuentes renovables, como el maíz. El substrato es sujeto a una solución de VCL, hexano y Benzofenona (BP), este último induce la foto iniciación, que es parte del proceso de fotoinjerto. Se analiza el efecto del tiempo de irradiación y la concentración de fotoiniciador sobre el grado de polimerización (Cp), grado de injerto (Cg) y eficiencia de injerto (Eg) por un método gravimétrico, y el injerto es verificado por la técnica de ángulo de contacto, espectroscopía por absorción UV-vis y ATR-FTIR. La superficie modificada exhibe mayor humectación, por lo que el campo de aplicación en la medicina del PLA modificado aumenta.

# Índice General

In	trodu	cción		1
1.	Ante	ecedente	2S	3
	1.1.	El Ácio	lo Poliláctico	3
		1.1.1.	Obtención del PLA	4
		1.1.2.	Propiedades Físico-Mecánicas	7
		1.1.3.	Biodegradación	9
		1.1.4.	Modificación superficial del PLA	10
	1.2.	La <i>N</i> -V	<sup>r</sup> inilcaprolactama	11
	1.3.	Injerto	fotoinducido con luz UV	14
		1.3.1.	Mecanismo de fotoinjerto en masa inducido por luz UV	16
		1.3.2.	Factores que afectan el fotoinjerto en masa con luz UV	19

.

....

.

		1.3.3. Caracterización del injerto fotoinducido	23
2.	Hipć	ótesis	30
3.	Obje	etivos	31
	3.1.	Objetivo General	31
	3.2.	Objetivos Específicos	31
4.	Part	e Experimental	32
	4.1.	Materiales y equipo	32
	4.2.	Metodología	33
		4.2.1. Preparación de las muestras	33
		4.2.2. Proceso de fotoinjerto	33
		4.2.3. Caracterización	35
5.	Disc	usión de Resultados	36
	5.1.	Análisis cuantitativo	36
		5.1.1. Grado de polimerización, $C_p$	36
		5.1.2. Grado de injerto, $C_g$	40
		5.1.3. Eficiencia de injerto, $E_g$	42

IX

	5.2.	Análisis cualitativo					
		5.2.1.	Ángulo de contacto	44			
		5.2.2.	Espectroscopía por absorción UV-vis	46			
		5.2.3.	Espectroscopía FTIR-ATR	48			
6.	Con	clusione	S	51			
Re	feren	cias		52			

# Índice de Figuras

1.1.	Rutas de síntesis de PLA de alto peso molecular	5
1.2.	Estereoisómeros del ácido láctico y láctido	6
1.3.	Estructura química de la Poli(N-Vinilcaprolactama)	12
1.4.	Estructura de la VCL en forma de "silla" con distribución de cargas.	12
1.5.	Distribución de la densidad electrónica en el C=O de la VCL y las moléculas de agua	13
1.6.	Esquema del arreglo de la muestra para la polimerización por fotoinjerto en masa sobre la superficie de un substrato.	15
1.7.	Mecanismo de polimerización por fotoinjerto de la <i>N</i> -Vinilcaprolactama sobre un substrato de Ácido Poliláctico.	17
1.8.	Mecanismo de terminación del fotoinjerto de la <i>N</i> -Vinilcaprolactama sobre un substrato de Ácido Poliláctico.	17
1.9.	Fotólisis de la Benzofenona.	18

1.10. Esquema de reacción de la peroxidación del substrato polimérico en el fotoin-	-
jerto en presencia de aire	. 22
1.11. Imagen proyectada por el goniómetro para llevar a cabo la medición del ángulo	Э
de contacto.	. 24
1.12. Espectro electromagnético	. 25
1.13. Tipos de vibración más comúnes por un grupo linear, $CH_2$	. 27
1.14. Principio básico del efecto que ocurre cuando se utiliza el acessorio de ATR para	a
un espectrómetro de FTIR	. 29
1.15. Arreglo de la muestra y el accesorio de ATR	. 29
2.1. Esquema hipotético de la modificación superficial por fotoinducción del PLA	4
con VCL	. 30
4.1 Esquema del método utilizado para la modificación superficial fotoinducida con	n
luz UV.	. 33
5.1. Grado de polimerización vs Tiempo de irradiación.	. 37
5.2. Reacciones posibles durante la polimerización por fotoinjerto de VCL sobre PL	LA. 38
5.3. Grado de polimerización vs Concentración de fotoiniciador	. 40
5.4. Grado de injerto vs Tiempo de irradiación	. 41
5.5. Eficiencia de injerto vs Tiempo de irradiación	. 42

5.6.	Reacciones de la VCL con $[BP]^T$	44
5.7.	Ángulo de contacto del PLA modificado a diferentes tiempos de irradación y PLA lavado con diferentes solventes	45
5.8.	Espectro de absorción UV-vis del PLA y la VCL.	46
5.9.	Espectro de absorción UV-vis del sistema PLA-g-VCL	47
5.10	. Primera derivada del espectro de absorción UV-vis del sistema PLA-g-VCL	48
5.11.	. Espectro de FTIR-ATR del sistema PLA-g-VCL	49
5.12	. Espectro de FTIR-ATR del sistema PLA-g-VCL con mayor contenído de injerto.	50

# Índice de Tablas

1.1.	Propiedades Físicas del PLA, en función a su cristalinidad.																7
------	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---

1.2. Comparación de las propiedades mecánicas del PLA con otros termoplásticos. . 8

### Introducción

E aumento de los desperdicios sólidos en el medio ambiente es un problema en constante crecimiento; de estos residuos sólidos, los plásticos constituyen el 20% en volumen (Moore y Saunders, 1997), por lo que, la reducción de esta problemática puede ser ayudada por el uso de polímeros biodegradables los cuales pueden degradarse en diversos ambientes. Además, debido al aumento de los costos de producción del petróleo, este tipo de materiales son económicamente atractivos.

Los polímeros biodegradables se comenzaron a utilizar en el área médica-farmacéutica y en la actualidad se utiliza en la industria del empaque y envasado de alimentos (Auras, 2005). En la medicina, estos materiales son relativamente caros en comparación con los plásticos derivados del petróleo, pero el costo no es una gran consideración debido a que se trata de polímeros de especialidad, mientras que en la industria del empaque y envasado de alimentos, el costo si es un factor importante debido a sus elevados niveles de competencia. Finalmente, el estudio de nuevos mecanismos de producción y procesamiento podrán reducir los costos de los materiales biodegradables.

El Ácido Poliláctico (PLA) es un poliéster alifático el cual se caracteriza por su biodegradabilidad, además, de obtenerse a partir de fuentes renovables que contengan almidón, por ejemplo, el maíz o el azúcar. La facilidad de degradación, versatilidad y desempeño térmico-mecánico del PLA le permitirán desplazar un volumen significativo de polímeros derivados del petróleo, principalmente, a los denominados "comodities". Cargill Dow LLC, líder mundial en tecnología de PLA, produce comercialmente este polímero por un método de polimerización por apertura de anillo del dímero cíclico del ácido láctico, conocido como láctido (Garlotta, 2001). El PLA obtenido puede ser transformado por los procesos utilizados comúnmente para otros termoplásticos (extrusión, inyección, termoformado, etc.) (Agrawal y col., 2004) pero las propiedades de superficie del PLA no pueden ser alteradas fácilmente debido a su alta cristalinidad (Perego y col., 1996) y ausencia de grupos funcionales capaces de ser modificados (Janorkar y col., 2004), limitando su uso en muchas aplicaciones.

Injertar la *N*-Vinilcaprolactama (VCL) sobre el substrato de PLA es de interés científico y práctico, ya que se espera tener un material sensitivo a la temperatura, pH, naturaleza del medio, fuerza iónica y campo eléctrico producto de las propiedades intrínsecas de la Poli(*N*-Vinilcaprolactama) (PVCL) (Kudryavtsev y col., 2003), además, de acuerdo a Källrot y col. (2007), con el injerto de un polímero hidrofílico sobre el substrato de PLA se espera tener un material con una mejor biocompatibilidad y una velocidad de degradación mayor, ya que se incrementa la humectación del material. Lo anterior abre nuevas posibilidades para la aplicación de PLA en el área médica (Edlund y col., 2005; Gutiérrez y col., Por publicarse).

Se han reportado muy pocos trabajos donde se utiliza la VCL como monómero a injertar sobre otros substratos, pero ninguno sobre PLA. Kudryavtsev y col. (2003) desarrollaron un método de fotoinjerto de VCL sobre PP con radiación  $\gamma$ , pero debido a las condiciones agresivas en las que se lleva a cabo, el PP sufre una degradación que afecta sus propiedades térmicas y mecánicas finales. El método de injerto fotoinducido con luz UV es práctico y no destructible, esto crea la posibilidad de modificar exitósamente la superficie del PLA sin alterar sus propiedades.

En esta tesis se realiza el injerto de la VCL sobre un substrato de PLA mediante la técnica de fotoinjerto en solución, propuesta por Yang y Rånby (1996b), a diferentes concentraciones de fotoiniciador y tiempos de irradiación. A partir de los resultados se analiza el efecto de las variables propuestas sobre la conversión de monómero a polímero injertado y no injertado, así como, el cambio en la hidrofilicidad del material. Por otra parte, se pretende demostrar el enlace covalente que existe entre la VCL injertada y el substrato de PLA.

## **CAPÍTULO 1**

### Antecedentes

#### 1.1 El Ácido Poliláctico

El Ácido Poliláctico (PLA) es un termoplástico que pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos, se caracteriza por ser biodegradable y producto de fuentes renovables. El PLA es considerado un material versátil ya que pueden obtenerse una gran diversidad de productos plásticos con propiedades específicas para el campo de la medicina o empaque de alimentos.

Fue el químico estadounidense W. Carothers (DuPont) quien descubrió el PLA, en 1932, cuando calentó en vacío ácido láctico; pero, debido a que este producto era de bajo peso molecular y tenía pobres propiedades mecánicas, DuPont continuó con su investigación sobre el PLA, lo cual resultó en PLA de alto peso molecular, patentado en 1954 (Lowe, 1954), con el inconveniente de que se hidrolizaba fácilmente provocando su rápida degradación lo cual detuvo su investigación (Lunt, 1998).

En 1972, Ethicon desarrolló una fibra resistente y biocompatible para uso médico en suturas; este producto, el cual era un copolímero de ácido láctico y ácido glicólico, se hidrolizaba lentamente hasta sus ácidos constituyentes (Lunt, 1998).

Los altos costos de producción de estos polímeros evitaron que fueran utilizados a gran escala hasta la decada de los 80's, cuando, avances en la fermentación bacteriana de la D-glucosa obtenída del maíz introdujo el potencial para obtener ácido láctico considerablemente más barato que el obtenído del petróleo.

Cargill Dow LLC, empresa líder en tecnología referente al Ácido Poliláctico, patentó en el 2002 la técnica de polimerización del láctido, el dímero cíclico del ácido láctico, para obtener PLA de alto peso molecular (Auras, 2005). En el 2004, esta empresa comenzó la primera producción mundial de PLA en la planta ubicada en Blair, Nebraska, capaz de producir 140,000 toneladas por año (Mehta y col., 2005). Hoy en día, se han sumado alrededor del mundo otras compañias dedicadas a la producción de PLA: Toyota en Japón, PURAC biomaterials e Hycail en Holanda, Galactic en Bélgica y muchas otras manufactureras en China.

En la actualidad, el PLA está siendo usado para el envasado rígido y flexible de frutas y verduras, de productos de panadería y repostería, así como envases para huevos y productos precocinados (Auras, 2005). El PLA es también un polímero muy adecuado para la fabricación de envase para bebidas y servicio deshechable, como: cubiertos, platos, vasos o recipientes (Editorial, 2005). Supermercados y propietarios de marca tales como: Walmart en América, Auchan y Delhaize en Europa utilizan el PLA para crear un sello de identidad propio de sus productos.

#### 1.1.1 Obtención del PLA

El proceso de producción de PLA comienza desde la obtención del ácido láctico, este es considerado ópticamente activo debido a su quiralidad debido a esto presenta estereoisomería, los isómeros L (laevo) y D (dextro). La síntesis química del ácido láctico resulta en una mezcla racémica (50 % D y 50 % L), mientras que el ácido láctico derivado de la fermentación de fuentes renovables, como el maíz, consiste en un 99.5 % del isómero L y 0.5 % del isómero D (Vink y col., 2003). Posteriormente, la síntesis del PLA puede seguir tres rutas diferentes de polimerización (Mehta y col., 2005), como se muestra en la figura 1.1: condensación - acoplamiento, condensación por deshidratación azeotrópica, y polimerización por apertura de anillo del láctido.



Figura 1.1: Rutas de síntesis de PLA de alto peso molecular (Hartmann, 1998).

La polimerización por condensación es la ruta más económica, pero es difícil obtener PLA de alto peso molecular en sistemas libres de solventes, por lo que es necesario el uso de agentes de acoplamiento o promotores de esterificación (Kashima y col., 1995), esto aumenta el costo y la complejidad del sistema ya que se pueden formar productos secundarios los cuales afectan la reacción o estructura del polímero final. Algunos de estos agentes de acoplamiento y promotores de la esterificación son reportados por Garlotta (2001): bis(triclorometil)-carbonato, diciclohexilcarbodiamida, y carbonil-diimidazol. Estos compuestos tienen la característica de ser multifuncionales, es decir, que contienen dos o más grupos funcionales capaces de reaccionar.

Mitsui Toatsu utiliza un proceso en presencia de solvente, en el cual se obtiene un polímero de alto peso molecular producto de una condensación directa utilizando una destilación azeotrópica para remover continuamente el agua formada (Enomoto y col., 1994).

Actualmente, la ruta de obtención de PLA más utilizada es la polimerización por apertura de anillo (Auras, 2005), en donde el dímero cíclico del ácido láctico referido como láctido es polimerizado por la apertura del anillo producto de un mecanismo catiónico, aniónico o por coordinación-inserción, dependiendo del iniciador que se utilice (Mehta y col., 2005). Este método puede llevarse a cabo en fundido, en masa o en solución (Garlotta, 2001).

La gran versatilidad de la polimerización por apertura de anillo del láctido para definir las propiedades finales del material se debe a la facilidad de definir y controlar algunas de las condiciones de proceso tales como: temperatura, relación de monómero e iniciador, solvente y agentes de acoplamiento (Gruber y O'Brien, 2002).

Pero, la principal variable que caracteriza esta ruta de obtención del PLA es el uso de un monómero intermedio, el láctido. La producción del dímero cíclico del ácido láctico resulta en tres formas: el D,D-Láctido (llamado D-Láctido), L,L-Láctido (llamado L-Láctido), ambas ópticamente activas, y una ópticamente inactiva, el L,D o D,L láctido llamado comúnmente *meso*-Láctido. La figura 1.2 muestra los diferentes tipos de láctidos que pueden obtenerse a partir de los estereoisómeros del ácido láctico.



Figura 1.2: Estereoisómeros del ácido láctico y láctido (Mehta y col., 2005).

El control de la composición de los estereoisómeros del láctido determinan muchas propiedades intrínsecas del polímero final, entre las más importantes se encuentran la temperatura de transición vítrea  $(T_g)$  y de fusión  $(T_m)$  (Lunt, 1998), moforlogía (Thakur y col., 1996), y la velocidad y porcentaje de cristalización del polímero (Kolstad, 1996).

Las resinas que contienen más de 93 % de L-Láctido son semicristalinas (PLLA), mientras que resinas con menores porcentajes son totalmente amorfas (PDLA). Finalmente, la presencia de *meso*, y D-Láctido en la estructura regular de L-Láctido produce imperfecciones en la estructura cristalina, reduciendo la cristalinidad del polímero final (Auras, 2005).

#### 1.1.2 Propiedades Físico-Mecánicas

El Ácido Poliláctico tiene propiedades físicas similares al Polipropileno (PP) y Poliestireno (PS) que lo hacen útil para diversas aplicaciones, incluyendo la fabricación de: fibras, películas y material de empaque para alimentos, con el atractivo de hacerlo en equipos utilizados para la transformación de otros termoplásticos (Agrawal y col., 2004). La tabla 1.1 muestra las propiedades físicas del PLA a diferentes % de PLLA y la 1.2 compara algunas de las propiedades mecánicas del PLA con otros termoplásticos. (Huang, 2005).

% PLLA	$T_g$ , °C, DSC	$T_m$ , °C, DSC	$\Delta H_f$ , J/g	Densidad, g/cm <sup>3</sup>
100	60	184		
98	61.5	176.2	56.4	1.2577
92.2	60.3	158.5	35.8	1.2601
87.5	58	NA	NA	
80	57.5	NA	NA	1.2614
45	49.2	NA	NA	1.2651

Tabla 1.1: Propiedades Físicas del PLA, en función a su cristalinidad.

NA: Amórfo.

	Módulo de Tensión	Impacto Izod	Módulo de Flexión	Enloganción a la ruptura
	(MPa)	(J/m)	(MPa)	(%)
PLA	3834	24.6	3689	4
PS	3400	27.8	3303	2
iPP	1400	80.1	1503	400

Tabla 1.2: Comparación de las propiedades mecánicas del PLA con otros termoplásticos.

Las películas de PLA presentan una excelente superficie para la impresión. La alta energía superficial combinada con excelente receptivilidad de tintas permite al PLA se utilizado en equipo convencional que utiliza tintas comúnes. Pero, en comparación con algunas poliolefinas, el PLA tiene una baja elasticidad en fundido, prueba de ello es su baja absorción de pigmentos; como solución, Karst y Yang (2005) proponen que al aumentar la hidrofilicidad del PLA, la afinidad de este con el pigmento aumentará reflejando un aumento en la velocidad de coloración reduciendo costos y contaminación.

Esta baja elasticidad, además, puede causar problemas durante el proceso de extrusión de películas planas, recubrimiento, y manufactura de películas por extrusión-soplo. Esta característica se debe al bajo grado de enmarañamiento entre las cadenas (Lunt, 1998), pero la adición de agentes entrecruzantes como peróxidos es una solución práctica a esta problemática, sin evitar el aumento en los costos de producción.

Perego y col. (1996) estudiaron el efecto del peso molecular y cristanilidad sobre las propiedades térmico-mecánicas del PLA, polimerizando L-Láctido y D,L-Láctido puros obtuvieron polímero amorfo y semicristalino, respectivamente. Ellos encontraron que la Temperatura de Transición Vitrea ( $T_g$ ) no se afecta en gran medida por la estereoquímica del polímero. La resistencia al impacto y temperatura de reblandecimiento Vicat aumenta con la cristanilidad y el peso molecular. Pero, Tsuji (2002) encontró que la mezcla 50/50 de PLLA/PDLA tiene una  $T_g$ de 65-72 °C y una  $T_m$  de 220-230 °C las cuales son mayores a las del PLLA y PDLA puros, 50-65°C y 170-195°C, respectivamente. La literatura reporta valores de densidad para el PLLA (Mikos y col., 1994). Asi, la densidad de la parte amorfa del PLLA es 1.248 g/mL, y de la parte cristalina es 1.290 g/mL.

Películas de PLA que son orientadas biaxialmente pueden utilizarse para procesos con temperaturas de hasta 150°C. Además de mejorar el desempeño térmico, esta orientación puede mejorar las propiedades tensiles (Green y Kunnemann, 2006).

Durante el procesado, el PLLA tiene una ventana de procesado estrecha, 12°C, mientras que en un copolímero 90/10 (L/D,L) este intervalo es más amplio, 40°C (Bigg, 1996). El PLA semicristalino tiene una viscosidad de corte mayor que la de un PLA amorfo. Conforme la temperatura se incrementea, la viscosidad de corte disminuye en ambos tipos de materiales (Fang y Hanna, 1999).

Los polímeros de PLA tienen muy buena barrera a aromas. El PLA tiene un menor coeficiente de permebilidad a gases que el LDPE, pero mayor que el del PET; menor barrera a la luz visible y UV que el PS, PET y celofán (Auras, 2005). El PLA tiene un coeficiente permeabilidad al agua mayor que el PS y el PET (Auras, 2005), y un águlo de contacto de 75°C (Gutiérrez y col., Por publicarse). Productos sensibles al agua, tales como cereales no debería ser empacados con este material debido a que la humedad se quedará atrapada dentro del empaque, pero los productos de vida de estante corta son ideales para el mercado del PLA.

El PLA es un material hidrofóbico lo cual se considera una desventaja para muchas aplicaciones médicas, debido a que la biocompatibilidad del material con enzimas no se ve favorecida (Edlund y col., 2005).

#### 1.1.3 Biodegradación

El PLA puede degradarse fácilmente por una hidrólisis enzimática o básica en compostas; cuando es implantado en organismos vivos, incluyendo el cuerpo humano, este es hidrolizado hasta su  $\alpha$ -hidroxiácido, el cuál es entonces eliminado por mecanismos metabólicos (Ohkita y Lee, 2006). La velocidad de degradación depende del tamaño y forma del artículo, temperatura del medio, y cristalinidad del material (Ho y col., 1999). El PLA cristalino tarda meses, a veces años, para degradarse, mientras que el PLA amorfo se degrada en semanas.

Tsuji (2002) encontró que la constante de velocidad de hidrólisis del PDLA es 11 % mayor comparada a la del PLLA. Además, las mezclas 50/50 de PDLA/PLLA presentan mejor resistencia a la hidrólisis, por lo que tardan más en degradarse en comparación al PDLA y PLLA puros.

Karst y Yang (2006) simularon el efecto de la adición de PDLA en la mezcla PDLA/PLLA encontrando que el potencial de hidrólisis decrese linealmente (-83 a -45 kcal/mol) con el incremento del % de PLLA y PDLA dentro del intervalo de 0-50 %. Además, a partir del estudio realizado, encontraron que dos mezclas tienen la misma resistencia a la hidrólisis cuando el porcentaje en peso y la distribución de pesos moleculares de PLLA en una mezcla es idéntica a la del PDLA en la otra mezcla, debido a que las mezclas son imágenes especulares de cada cual. Lo anterior explica el porque la mezcla 50/50 es la mas resistente a la hidrólisis.

#### 1.1.4 Modificación superficial del PLA

Las propiedades de superficie del PLA no pueden ser alteradas fácilmente debido a su alta cristalinidad (Perego y col., 1996) y ausencia de grupos funcionales capaces de ser modificados (Janorkar y col., 2004).

Existen muy pocos trabajos reportados en donde se modifique exitósamente la superficie del PLA. Yamaoka y col. (1998) modificaron la superficie del PLA haciéndola reaccionar con una gelatina alcalina. Quirk y col. (2001) depositaron físicamente Poli(etilénglicol) sobre la superficie del PLA logrando crear una superficie capaz de adsorber cierto tipo de células, y Liu y col. (2007) atraparon quitosán mediante la misma técnica logrando aumentar la biocompatibilidad del substrato.

Los trabajos mencionados tienen el incoveniente de que se obtiene una depositación física sobre el PLA. La unión covalente de grupos funcionales sobre la superficie del substrato siempre será

preferida sobre la simple adsorción física o recubrimiento de la superficie debido a su mayor estabilidad ambiental (Edlund y col., 2005).

El tratamiento con plasma de las superficies de PLA ha sido una técnica muy poco utilizada debido a que se alcanzan muy bajos rendimientos (Inagaki y col., 2002; Khorasani y col., 2008).

Edlund y col. (2005) modificaron exitosamente la superficie de PLA por un método no destrutivo en fase vapor, mientras que, Yang y Rånby (1996b), Gutiérrez y col. (Por publicarse) lo hicieron a su vez mediante un método en solución. Ambas técnicas se basan en fotoinducir el injerto superficial con un fotoiniciador sensible a la luz UV. Los resultados encontrados por ambos autores concluyen que la hidrofilicidad del PLA aumenta a mayor tiempo de irradiación.

Más tarde, Källrot y col. (2007) demostraron que al injertar un monómero hidrofílico sobre la superficie de PLLA, la velocidad de degradación del substrato aumenta, además de la biocompatibilidad, debido al aumento en la capacidad de humectación del PLA.

#### 1.2 La N-Vinilcaprolactama

La *N*-Vinilcaprolactama es el monómero precursor de la Poli(*N*-Vinilcaprolactama) (PVCL), tiene una temperatura de fusión de 35-38°C (Meeussen y col., 2000), es soluble en hexano, benceno, dimetoxi-sulfóxido (DMSO), entre otros (Lozinsky y col., 2000), y totalmente insoluble en agua (5 mg/mL) (Vihola y col., 2005).

A diferencia de su monómero, la PVCL es un polímero soluble en agua que posee una Temperatura Crítica Inferior de Solución (LCST, de sus siglas en ingles) de 32-37 °C (Kudryavtsev y col., 2003), y es insoluble en hexano. Además, la PVCL es un material que responde a cambios en su entorno por lo que abre una perspectiva de aplicación en la bioquímica y medicina. La PVCL tiene mayor capacidad de crear complejos que otros materiales utilizados en la medicina, como por ejemplo, la Poli(*N*-Vinilpirrolidona) (PVP), lo cual le permite micro encapsular enzimas y células vivas (Kirsh y col., 1999). Como se observa en la figura 1.3, la PVCL contiene un anillo de lactama, el cual combina el grupo hidrofílico N-C=O con la cadena hidrocarbonada que actua como la parte hidrofóbica.



Figura 1.3: Estructura química de la Poli(N-Vinilcaprolactama).

Por tal estructura, la PVCL tiene buena solubilidad en varios solventes, tales como: agua, alifáticos aromáticos, alcoholes, cetonas, dioxano, aromáticos clorados, y alifáticos (Solomon y col., 1968). En tales solventes, entre menor sea el peso molecular mayor es la solubilidad del polímero.

Por medio de cálculos de química cuántica y mecánica molecular, Kirsh y col. (1999) proponen el arreglo de "silla" como la forma más probable de la VCL, esta se muestra en la figura 1.4, además se observa el momento dipolar para cada átomo.





La alta solubilidad de la PVCL en agua puede ser justificada por los momentos dipolares del grupo C=O del anillo de la lactama, que al encontrarse con moléculas del solvente es capaz de formar agregados, a partir de interacciones de puente de hidrógeno. Se espera que el C=O de la PVCL tenga un mayor momento dipolar por lo que la solubilidad de esta, en el agua, aumentará.

Al incrementarse la concentración de moléculas de agua, el número de agregados aumentará. La forma como interacciona el grupo C=O con el agua se observa en la figura 1.5, nótese el incremento en el momento dipolar del C=O. Es después de revasar la LCST cuando estas interacciones de puente de hidrógeno se deshacen y provocan la precipitación del polímero (Kirsh y col., 1999).



Figura 1.5: Distribución de la densidad electrónica en el C=O de la VCL y las moléculas de agua.

Cuando la PVCL es introducida a redes poliméricas, el material se disuelve en agua fría y precipita cuando se calienta arriba de la LCST (Durme y col., 2004).

Kirsh y col. (2002) demostraron que para soluciones acuosas de PVCL, la LCST varia en función al tipo de soluto orgánico que se adicione. Entre más voluminosos sean los substituyentes de los solutos mayor es la estabilidad de la solución, además de la naturaleza del grupo funcional, por lo que habrá que calentar a mayor temperatura para lograr una separación de fases. Mientras que, Meeussen y col. (2000) encontraron que al aumentar la longitud de la cadena de la PVCL, la LCST y la concentración crítica se desplazan a valores mas bajos.

La adición de ácido sulfúrico y ácido clorhídríco en soluciones acuosas de PVCL no produce cambios cualitativos visibles, pero si aumentan la temperatura de precipitación y la viscosidad.

Mientras que, los ácidos orgánicos débiles no afectan la viscosidad, los ácidos orgánicos fuertes la disminuyen. Ambos tipos de ácidos orgánicos disminuyen la LCST (Solomon y col., 1968).

La sensitividad de la PVCL con respecto al pH fue demostrada por Pich y col. (2006) cuando agregaron monómeros iónicos como: ácido acrílico, 4-vinilpiridina, dentro de microgeles basados en PVCL. Se encontró que a mayor pH la estructura del material se colapsa, afectando la velocidad de precipitación. A menor pH menor velocidad de precipitación debido a que la solución se estabiliza por efecto de la interacción entre los monómeros iónicos y el polímero.

#### 1.3 Injerto fotoinducido con luz UV

En mucha aplicaciones, es necesario cambiar o mejorar algunas de las propiedades de superficie de los materiales sin modificar sus propiedades físicas y mecánicas, tales propiedades pueden ser: la adhesión, hidrofilicidad, naturaleza antiestática, habilidad de pigmentación, etc.

La polimerización por fotoinjerto de monómeros o injerto fotoinducido sobre la superficie de polímeros es uno de los procesos más útiles para la modificación de superficies debido a sus ventajas significativas, tales como: el bajo costo de operación, condiciones de reacción poco severas, y alteración permanente de la superficie del material (Ma y col., 2000).

Tanto radiaciones de alta energía ( $\gamma$  o rayo de electrones) y de baja energía (luz UV) son utilizadas para iniciar la modificación superficial de varios polímeros por fotoinjerto (Costamagna y col., 2006). No obstante, la radiación de alta energía puede causar efectos químicos adicionales en el polímero expuesto (Edlund y col., 2005). Si los radicales libres formados se recombinan dentro del substrato, entonces ocurre un entrecruzamiento. Si las cadenas se rompen, el polímero se degrada. Este proceso puede ocurrir simultáneamente, y dependiendo de la estructura del polímero, alguno predominará sobre el otro.

Por lo anterior, la radiación de alta energía no es una ruta viable para la modificación superficial de muchos materiales bodegradables, especialmente poliláctidos, dado por su inestabilidad y su-

ceptibilidad a degradarse por rompimiento de cadenas como resultados de la irradiación, incluso a bajas dosis (Gupta y Deshmukh, 1983; Hooper y col., 1997; Loo y col., 2004). En el caso de la radiación UV, la energía irradiada es mucho menos severa que la de radiaciones  $\gamma$  o rayos de electrones, debido a la poca penetración que tiene en el substrato (Källrot, 2005), por lo que es más utilizada para la modificación superficial de este tipo de materiales.

La técnica de fotoinjerto de polímeros sintéticos inducida por luz UV comenzó en 1950 con el estudio hecho por Oster y Shibata (1957), donde la poliacrilamida se injertó sobre el hule natural con radiación UV.

En 1983, Rånby y col. (1986) aplicaron la técnica de fotoinjerto sobre la superficie de un substrato mediante dos métodos. El primero consistía en irradiar con luz UV la superficie del substrato, en una atmósfera inerte de  $N_2$  conteniendo vapor del iniciador y del monómero. Y el segundo, un proceso continuo en el cual un filamento, hilo, o tira del substrato es irradiado con luz UV después de ser remojado en una solución de iniciador y monómero.

Años más tarde, Yang y Rånby (1996a) desarrollaron un proceso de polimerización por fotoinjerto en masa inducido por luz UV. Como se observa en la figura 1.6, la muestra contiene una solución reactiva y es irradiada con luz UV la cual incide sobre la interfase superior (*a*) a mayor intensidad ( $I_a$ ) que la interfase inferior (*b*).



Figura 1.6: Esquema del arreglo de la muestra para la polimerización por fotoinjerto en masa sobre la superficie de un substrato.

Este arreglo mantiene la solución reactiva como una capa líquida continua en la interface de dos películas por lo cual se excluye el oxígeno evitando posibles inhibiciones.

En este proceso, (1) la solución reactiva contiene el monómero a injertar y un fotoiniciador capaz de inducir el injerto; (2) la polimerización por injerto inicia en la superficie del substrato y procede en la interfase de dos substratos sólidos; y (3) la polimerización por injerto involucra una transición de fases, de una solución líquida reactiva a una fase sólida.

Mediante esta técnica, Gutiérrez y col. (Por publicarse) lograron modificar exitósamente la superficie de PLA con *N*-Vinilpirrolidona. Mediante la formación de complejos de Yodo, encontraron que la reactividad del PLA aumenta conforme se aumenta el tiempo de irradiación, esto debido al aumento del injerto formado.

#### 1.3.1 Mecanismo de fotoinjerto en masa inducido por luz UV

La figura 1.7 ilustra el mecanismo que sigue el injerto de un monómero vinílico, la *N*-vinilcaprolactama (VCL) en nuestro caso, sobre una película de PLA. Primeramente, se extrae el hidrógeno terciario del PLA por la Benzofenona (BP), que se encuentra excitada hasta su estado triplete ([BP]<sup>T</sup>), esto produce un macroradical activo y el radical semipinacol. El macroradical activo será un radical libre el cual iniciará la polimerización por un mecanismo de radicales libres, y el radical semipinacol iniciará la homopolimerización del monómero y eventualmente podrá participar en reacciones de terminación por combinación (Deng y col., 2000).

La adición del monómero de VCL sobre el macroradical iniciará el centro reactivo, y mientras se sigan adhiriendo más moléculas de monómero, se propagará continuamente la cadena polimérica (Odian, 2004).

La terminación de la cadena se dará por un número de reacciones las cuales se esquematizan en la figura 1.8 (Xing y col., 2002). Es importante señalar que debido a que se lleva a cabo la abstracción de un H es posible que exista una oxidación del substrato, cuya probabilidad de que ocurra aumenta cuando se incrementa el tiempo de irradiación (Loo y col., 2004).



Figura 1.7: Mecanismo de polimerización por fotoinjerto de la N-Vinilcaprolactama sobre un substrato de Ácido Poliláctico.



Figura 1.8: Mecanismo de terminación del fotoinjerto de la N-Vinilcaprolactama sobre un substrato de Ácido Poliláctico.

#### Fotólisis de la Benzofenona

La Benzofenona es un fotoiniciador sensible a la luz UV que favorece la polimerización por fotoinjerto (Costamagna y col., 2006), mientras que otros favorecen la homopolimerización, tal es el caso de la dimetóxifenil-acetofenona (DMPA).

Inicalmente, cuando la BP absorbe la luz UV en un intervalo entre 300-400 nm de longitud de onda, los electrones del grupo carbonilo llevan a cabo una serie de transiciones electrónicas. Por reglas de selección y energía, se considera que las transiciones más probables para este proceso son la transición  $n \to \pi^*$  y la transición  $\pi \to \pi^*$ , donde *n* son aquellos electrones libres o de no-enlace,  $\pi$  son los electrones que forman insaturaciones,  $\pi^*$  son electrones denominados  $\pi$  anti-enlace. De ambas transiciones, la transición  $\pi \to \pi^*$  es aparentemente más probable de que ocurra por condiciones de simetría. Sin embargo, no sucede así, esto debido a un mayor requerimiento energético para su transición  $n \to \pi^*$  (102 – 95 kcal/mol) (Garbassi y col., 1998). La ruta detallada que sigue la BP después de absorber luz UV se esquematiza en la figura 1.9.



Figura 1.9: Fotólisis de la Benzofenona.

Después de llevarse a cabo la transición electrónica, la BP se encuentra en un estado singlete en el cual sus electrones se encuentran excitados. Mediante un proceso fotofísico que implica el giro de spin del electrón excitado, conocido como cruce entre sistemas (ISC, de sus siglas en inglés), la BP pasa a un estado reactivo conocido como triplete el cual es capaz de abstraer un átomo de hidrógeno del substrato polimérico y así crear un macroradical activo sobre el substrato y un radical de la BP conocido como semipinacol (Deng y col., 2000).

Los estados excitados en las moléculas en general son de vida corta. Por el fenómeno de emisión la molécula excitada regresa a su estado singlete fundamental y se manifiesta a través de fluorescencia, energía térmica ó reacciones fotoquímicas.

#### 1.3.2 Factores que afectan el fotoinjerto en masa con luz UV

#### Características del substrato

La estructura química del substrato define la facilidad de abstracción del hidrógeno (H). Yang y Rånby (1996b), así como Ma y col. (2001), encontraron que la eficiencia de injerto decrese, en el siguiente orden, en materiales que continen H adyacentes a los siguientes átomos o grupos funcionales que los contienen: N > O > C terciario > C secundario > C primario > anillo aromático.

Es probable que la morfología del substrato polimérico afecte la reactividad del sistema. Morfologías con baja densidad o estado amorfo como el PP y el LDPE deben favorecer el proceso de fotoinjerto, mientras que una alta cristanilidad y buena orientación deberían retardar este proceso como el BOPP y el HDPE (Yang y Rånby, 1996b). Lo anterior puede ser efecto del movimiento que existe entre las cadenas. Mientras mayor libertad de movimiento exista, podrá haber una mayor probabilidad de reacción; en su ausencia, este proceso puede ser nulo.

Debido a que la radiación UV incidente tiene que penetrar la película de polimero superior antes que alcance la solución de monómero e iniciador entre los dos substratos, al menos una de las dos películas de substrato debe ser transparente a la radiación UV.

#### Concentración de fotoiniciador y monómero

El efecto directo del aumento de la concentración de fotoiniciador es incrementar la absorción de luz UV por parte del fotoiniciador, pero, se disminuye la intensidad de luz UV en la interface de la solución de fotoiniciador y la superficie del substrato (Ma y col., 2001).

Yang y Rånby (1996b) consideran que a grandes concentraciones de fotoiniciador, el efecto de apantallamiento y dispersión de luz UV hacia la película inferior del substrato aumenta provocando que exista menor cantidad de polímero injertado sobre la superficie del substrato inferior. En la modificación superficial de PP con Ácido Acrílico (AA), Ma y col. (2000) demostraron que para cada tiempo de irradiación existe un óptimo en la concentración de BP que favorece la velocidad de reacción debido al mismo efecto de transmitancia de luz UV hacia la membrana inferior del substrato.

El porcentaje de injerto obtenído aumenta con el incremento en la concentración de monómero. A bajas concentraciones de monómero, las velocidades de iniciación y propagación se incrementan con el incremento en la concentración de monómero, la velocidad de terminación es baja porque la mobilidad de los radicales poliméricos es muy pequeña en la matriz menos adsorbida. Mientras que, altas concentraciones de monómero tienden a incrementar la velocidad de propagación de la reacción, pero este efecto es sobrepasado por el gran incremento en la velocidad de terminación de cadenas más libres en la matriz adsorbida (Li y col., 1997).

#### Solvente

Yang y Rånby (1996b) encontraron que un solvente con hidrógenos capaces de ser abstraídos por [BP]<sup>T</sup> entorpece la reacción. Lo anterior se debe a que existe una competencia entre la abstracción del hidrógeno del substrato y del solvente.

Además, el solvente es un factor importante en la difusión del polímero formado. Si el solvente es capaz de disolver a la cadena en propagación, la polimerización será favorecída (Yang y Rånby, 1996b).

#### Espesor de la solución

De acuerdo a Yang y Rånby (1996b), la homopolimerización y el injerto disminuyen cuando el espesor de la solución se incrementan, debido a que (1) a mayor espesor de solución, la intensidad de luz UV sobre la interfaz inferior disminuye producto del apantallamiento y dispersión de la solución; (2) la polimerización por fotoinjerto en las dos superficies del substrato ocurren con dos tipos de radicales en crecimiento: uno es el radical de la cadena de polímero injertada al cual está unida a la superficie del substrato y la otra es el radical de la cadena de homopolímero.

#### Temperatura

Para las fotopolimerizaciones en general, el efecto de la temperatura no es demasiado debido a la baja energía de activación. Para la polimerización por fotoinjerto el efecto es diferente.

La energía de activación de la BP (6.8 kcal/mol) es mucho más grande que las de las reacciones de fotoreducción comúnes (2.2 - 4.4 kcal/mol). Las diferencias pueden ser atribuídas a las propiedades del sistema de reacción: (1) el donador de H es la superficie de material polimérico y no una pequeña molécula; y (2) la polimerización en masa sobre la superficie causa una transformación de fases del sistema durante la polimerización: líquido  $\rightarrow$  estado viscoso  $\rightarrow$ sólido. Estos factores tienden a reducir la reactividad de los átomos de hidrógeno y disminuir la velocidad de difusión de la BP, la cual incrementa su sensibilidad de fotoreducción con la temperatura de reacción (Yang y Rånby, 1996a).

Xing y col. (2002) demostraron que al aumentar la temperatura en la que se lleva a cabo el fotoinjerto de Anhídrido Maleíco (MAH)/*n*-butilviniléter (BVE) sobre la superficie de PP se reduce la homopolimerización, por lo que el injerto sobre la superficie del material aumenta, debido a las diferencias de energías de activación involucradas donde la energía de activación del fotoinjerto (29.3 kJ/mol) es mayor a la de la homopolimerización (5.9 kJ/mol). Es así que, la influencia de la Temperatura en el sistema afecta más al fenómeno de fotoinjerto que a la homopolimerización.

#### Efecto del oxígeno

Es bien conocido que el oxígeno molecular  $(O_2)$  inhibe fuertemente la fotopolimerización por radicales libres mediante la terminación de estos, a partir de la formación de grupos hidroperóxidos. Como se muestra en la figura 1.10, cada macroradical, polímero activo, puede producir diversos grupos hidroperóxidos los cuales, por termólisis, generarán radicales alcoxí e hidroxí; ambas especies son conocidas por reaccionar con grupos vinílicos e inducir así polimerizaciones adicionales (Decker y Moussa, 1987), ver la ecuación 1.1.



Figura 1.10: Esquema de reacción de la peroxidación del substrato polimérico en el fotoinjerto en presencia de aire.

$$PO_2H \xrightarrow{\Delta} PO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$$
 (1.1)

Takeishi (1989) demostró que el tiempo de inducción necesario para que ocurra la fotopolimerización de la *N*-Vinilpirrolidona en presencia de aire se debe a que el oxígeno presente forma un complejo con el monómero, y es después de este periodo, cuando el oxígeno se consume por completo, que la polimerización ocurre.

El complejo cambia la fotoquímica del substrato en un producto intermedio, cuya estructura se desconoce, relativamente inestable que se descompone fácilmente produciendo radicales libres para iniciar la polimerización. La ecuación 1.2 representa la ruta de formación del producto intermedio.
$$M + O_2 \rightleftharpoons C^* \longrightarrow C^* \longrightarrow I \xrightarrow{hv \circ \Delta} R^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + M \longrightarrow Polímero$$
(1.2)

donde M, C, I, y R<sup>•</sup> son el monómero, el complejo, el producto intermedio, y el radical libre, respectivamente.

Yang y Rånby (1996a) compararon el efecto que tiene el colocar la solución sobre una película en lugar de colocarla entre dos películas del substrato, observaron que no se formaba polímero cuando la solución se encontraba expuesta al aire, por lo que el oxígeno es un inhibidor claro de la polimerización, al menos en tiempos cortos de irradiación.

Takeishi (1989) encontró además que a mayor concentración inicial de oxígeno, después de haberse consumido, la velocidad de polimerización será mayor.

### 1.3.3 Caracterización del injerto fotoinducido

#### Parámetros de fotoinjerto

En el estudio de polimerizaciones por fotoinjerto existen parámetros que cuantifican el producto obtenído (Yang y Rånby, 1996a). A la cantidad de monómero que polimeriza tanto en homopolímero injertado y no injertado se le conoce como grado de polimerización  $(C_p)$ , el grado de injerto  $(C_g)$  es la cantidad de monómero que se convierte a solo polímero injertado. Finalmente, la eficiencia de injerto  $(E_g)$  es la selectividad del monómero a fotopolimerizar en polímero injertado, es decir, del polímero generado, cuanto realmente se fotoinjerta.

### Ángulo de contacto

La técnica de medición del ángulo de contacto o goniometría determina, cualitativamente, la resistencia de una superficie a ser humectada por una gota de líquido, comúnmente agua.

El equipo utilizado, goniómetro, consiste en una platina en la cual se coloca el substrato a analizar, en el cual se coloca una gota de líquido con el cual se hará la medición. Posteriormente, una cámara proyectará en un monitor la imagen de la gota para que el ángulo de la linea tangente con respecto a la superficie del substrato pueda ser medida.

La figura 1.11 esquematiza la imagen que debe mostrar el equipo de medición, y a partir de la cual se hará la medición del ángulo de contacto. A menor ángulo de contacto, la superficie del material será más afin al líquido de referencia. En el caso de utilizar agua como líquido de referencia, el material se considerará más hidrofílico al verse disminuido el ángulo de contacto (ASTM-D724, 1994).



Figura 1.11: Imagen proyectada por el goniómetro para llevar a cabo la medición del ángulo de contacto.

#### Espectroscopía por absorción UV-vis

La luz ulvtravioleta (UV) es parte del espectro electromagnetico el cual se muestra en la figura 1.12. Este va desde los 100 nm de longitud de onda ( $\lambda$ ) hasta el visible cercano en 400 nm de longitud de onda.

El principio de la espectroscopia Ultravioleta – visible (UV-vis) involucra la absorción de radiación UV-vis por los electrones de valencia de una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado. Es decir, ocurre una transición desde uno de los orbitales de los electrones de valencia a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Al ocurrir la relajación de esta excitación, el exceso de energía se libera en forma de calor.



Figura 1.12: Espectro electromagnético.

Transiciones  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ .  $\lambda < 150 \text{ nm}$ . Este tipo de transiciones se dan sobre todo en hidrocarburos que únicamente poseen enlaces  $\sigma$  C–H o C–C. La energía requerida para que tenga lugar esta transición es relativamente grande, perteneciente a la región espectral denominada UV vacío.

Transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$ .  $\lambda$  entre 150-200 nm. Correspondientes a hidrocarburos que poseen átomos con pares de electrones no compartidos (electrones de no enlace). La energía necesaria para que se produzca esta transición sigue siendo alta (aunque menor que en las  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) perteneciendo éstas a la región espectral UV Lejano.

Transiciones  $n \longrightarrow \pi^* y \pi \longrightarrow \pi^*$ .  $\lambda$  entre 200-700 nm. La mayoría de las aplicaciones de espectroscopía UV-visible están basadas en transiciones que ocurren en esta zona. Se requiere que las especies participantes aporten un sistema de electrones  $\pi$  (grupos cromóforos: compuestos con insaturaciones, sistemas aromáticos multicíclicos, etc.). Las energías de excitación en las transiciones  $\pi \longrightarrow \pi^*$  son medianamente altas, correspondiendo a la región UV Lejano y Próximo, mientras que las  $n \longrightarrow \pi^*$  son considerablemente menores, correspondiendo a la región visible del espectro.

Las transiciones más favorecidas son entre el orbital ocupado de energia más alta (HOMO) y el

orbital desocupado de energia más baja (LUMO).

Cuando la radiación incide sobre una sustancia no toda ella se ve afectada por la misma; al átomo o conjunto de átomos que absorben radiación se le denomina cromóforo. En las moléculas existen también átomos o grupos de átomos que no absorben radiación, pero hacen que se modifique alguna de las características de la absorción del cromóforo, a tales grupos se denominan auxocromos.

La existencia de un segundo doble enlace conjugado con el anterior o la presencia de un grupo auxocromo hace que aumente la  $\lambda$  de absorción (efecto batocrómico) y la absorbancia, denominado efecto hipercrómico. En caso de producirse por cualquier circunstancia una disminución de la  $\lambda$  sería un efecto ipsocrómico, o de la absorbancia (efecto hipocrómico).

#### Espectroscopía FTIR-ATR

La radiación Infraroja (IR) se refiere a la parte del espectro electromagnético entre la región visible y la región de microndas. Esta región se divide en tres subregiones, así nombrados por su relación con el espectro visible, el IR cercano (0.8 - 2.5  $\mu$ m) el cual puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas, el IR medio (2.5 - 25  $\mu$ m) con el que pueden estudiarse vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, y el IR lejano (25 - 400  $\mu$ m) que se encuentra adyacente a la región de microndas y posee una baja energía pudiendo ser utilizado en espectroscopía rotacional. La unidad más usada en la espectroscopia IR no es la longitud de onda ( $\lambda$ ) sino el número de onda ( $\nu, \nu = 1/\lambda$  cm<sup>-1</sup>).

El objetivo principal del análisis por espectroscopía IR es determinar los grupos funcionales en la muestra.

Diferentes grupos funcionales absorben a frecuencias características de la radiación IR. La energía del fotón asociada con esta parte del infrarojo (de 1 a 15 kcal/mol) no es lo suficientemente fuerte para excitar a los electrones, pero puede inducir una excitación vibracional de los átomos y grupos unidos covalentemente (Smith, 1979). La absorción involucra niveles de energía discretos y cuantificados. Pero, el movimiento vibracional individual es acompopañado usualmente por otros movimientos rotacionales. Estas combinaciones producen bandas de absorción, no lineas discretas, observadas comúnmente en la tegión IR medio. La mayoría de los tipos de vibración son de alargamiento y flexión, estos se ilustran en la figura 1.13.



Figura 1.13: Tipos de vibración más comúnes por un grupo linear,  $CH_2$  (+ indica movimiento fuera de la hoja hacia el lector: – indica movimiento fuera de la hoja lejos lector) (Silverstein y Webster, 1998)

El espectro de absorción IR es probablemente la propiedad más única de cada compuesto. Excepto para isómeros ópticos, dos compuestos con diferente estructura no pueden tener el mismo espectro IR. Es una especie de huella digital.

En adición a las características naturales de la absorción, la magnitud de la absorción debido a una especie dada es directamente relacionada a la concentración de la especie. Asi que la medición de la intensidad de absorción da, con simples cálculos, la cantidad de un constituyente dado presente en la muestra (Smith, 1979).

La espectroscopía IR con Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de medición para recolectar espectros de IR. En lugar de recolectar la cantidad de energía absorbída cuando la frecuencia de luz IR es variada (monocromador), la luz IR es guíada a través de un interferómetro. Después de pasar la muestra la señal medida es el interferograma. Desarrollando una Transformada de Fourier matemática sobre esta señal resulta un espectro idéntico al obtenído por espectroscopía IR convencional (dispersiva).

Los espectrómetros de FTIR son relativamente más económicos que los convencionales porque construir un interferómetro es más sencillo que la fabricación de un monocromador. Además, la medición de un espectro sencillo es más rápido para la técnica de FTIR porque la información de todas las frecuencias es recolectada simultáneamente.

Los acessorios de Reflectancia Total Atenuada (ATR, de sus siglas en inglés) son especialmente útiles para obtener espectros IR de muestras difíciles que no pueden ser literalmente examinadas por el método de transmisión común. Ellos son convenientes para el estudio de sólidos gruesos y altamente absorbedores, materiales líquidos, películas, recubrimientos, polvos, hilos, adhesivos, polímeros, y muestras acuosas. La figura 1.14 ilustra el principio básico de la espectroscopía infrarroja obtenída por un accesorio de ATR.

Cuando un rayo de radiación entra de un medio más denso (con un índice de refracción alto,  $n_1$ ) hacia un medio menos denso (con un índice de refracción más pequeño,  $n_2$ ), el rayo penetra a una distancia ( $d_p$ ) muy corta de la superficie reflectante y se desplaza una distancia D dentro del medio menos denso (muestra) antes de que ocurra la reflección completa. Esta penetración es llamada onda evanescente y comúnmente esta a una profundidad de pocos micrómetros ( $\mu$ m). Su intensidad se reduce (atenua) por la muestra en regiones del espectro IR donde la muestra absorbe. Finalmente, este fenómeno es utilizado para la obtención de un espectro de absorción (ASTM-E573, 2001).



Figura 1.14: Principio básico del efecto que ocurre cuando se utiliza el acessorio de ATR para un espectrómetro de FTIR.

En la práctica, la muestra es colocada en contacto cercano con el medio más denso (ver figura 1.15), un cristal de alto índice de refracción como selenuro de Zinc (ZnSe), yoduro de Bromo-Talio (KRS-5), o germanio. El rayo infrarojo es dirijido sobre el borde biselado del cristal ATR e internamente reflejado por el cristal con una o múltiples reflecciones. La profundidad de pene-tración disminuyen con el aumento del ángulo de incidencia.



Figura 1.15: Arreglo de la muestra y el accesorio de ATR.

Una variedad de tipos de acesorios están disponibles, tales como ATR verticales de ángulo variable que van desde 25 a 75°C, ATR horizontal a ángulo fijo (45°C, por lo general), y Celda de Reflectancia Cilíndrica Interna para líquidos.

## Hipótesis

A partir de las premisas de Kudryavtsev y col. (2003) que lograron fotoinjertar la VCL sobre la superficie de PP mediante radiación γ, de Gutiérrez y col. (Por publicarse) donde encontraron que a partir del método de fotoinjerto en masa inducida por radiación UV propuesta por Yang y Rånby (1996a) es posible modificar la superficie de PLA por abstracción del H terciario por la [BP]<sup>T</sup>, y que el H terciario del PLA es más reactivo al del PP por encontrarse adyacente a un grupo ester, proponemos que: *la VCL copolimerizará sobre la superficie del substrato de PLA mediante la técnica de fotoinjerto en masa en presencia de BP*. La figura 2.1 es un esquema propuesto de la polimerización por fotoinjerto de VCL sobre el substrato de PLA.



Figura 2.1: Esquema hipotético de la modificación superficial por fotoinducción del PLA con VCL.

# **Objetivos**

### 3.1 Objetivo General

Copolimerizar mediante el proceso de fotoinjerto en masa moléculas de monómero de *N*-Vinilcaprolactama (VCL) sobre el substrato de Ácido Poliláctico (PLA) mediante el proceso de fotoinducción con luz UV.

## 3.2 Objetivos Específicos

- Incrementar las propiedades hidrofílicas de la superficie de PLA mediante el injerto de moléculas de monómero de VCL mediante la fotoinducción con luz UV de un radical de Benzofenona (BP).
- Determinar la conversión de monómero a polímero injertado y no injertado de VCL sobre la superficie de PLA a diferentes tiempos de irradiación y concentraciones de iniciador.
- Llevar a cabo la caracterización cualitativa de la superficie modificada mediante estudios de ángulo de contacto, absorción UV y FTIR-ATR.
- Comprobar la formación del enlace covalente entre moléculas de VCL y el PLA.

# **Parte Experimental**

#### 4.1 Materiales y equipo

Para la realización de esta tesis se adquirieron los siguientes compuestos: Ácido poliláctico proporcionado por Natureworks LLC con código 3001D, *N*-Vinilcaprolactama 98 % de Sigma-Aldrich CAS 2235-00-9, Benzofenona adquirída en Sigma-Aldrich 99 % CAS 119-61-9, Nitrógeno de alta pureza 99.99 % INFRA, hexano, heptano y agua destilada. A excepción del Ácido poliláctico, todos los demás materiales fueron utilizados tal y como se adquirieron.

Un extrusor monohusillo marca Killion de una pulgada de diámetro y un L/D de 24 equipado con un dado plano de 12 pulgadas fue utilizado para la preparación de la película de PLA. La fuente de luz UV fue una lámpara Q Housing Modelo 6000 (Orion Corporation) equipado con una lámpara de luz UV de 100 Watts de arco de mercurio teniendo un intervalo de longitud de onda de 232-500 nm y una intensidad experimental de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Para el lavado y purificación de las muestras se utilizó un equipo de ultrasonido Sonicator Ultrasonic Processor Model XL 2020. La caracterización de las muestras fue en un espectrofotómetro Shimadzu UV-vis Photodiode Array Multi Spec-1500, un espectrofotómetro FTIR Nexus 470 con un accesorio de ATR (ZnSe), y un goniómetro modelo Número 100-00 Serial Número 2210.

#### 4.2 Metodología

#### 4.2.1 Preparación de las muestras

Para la preparación de la película de PLA se llevo a cabo un proceso de extrusión en fundido en ausencia de aditivos, obteniendo un espesor nominal de 30  $\mu$ m. Previo a recortar muestras de 5×5 cm, la película extruída fue limpiada con metanol para eliminar impurezas.

#### 4.2.2 Proceso de fotoinjerto

Para el proceso de fotoinjerto en masa se utilizó la técnica utilizada por Yang y Rånby (1996a). En nuestro trabajo se tomaron cuatro alícuotas de 20  $\mu$ L de solución reactiva la cual contenía 60 % (w/v) de *N*-Vinilcaprolactama en hexano y diferentes concentraciones de Benzofenona: 0.2, 0.5, 1.0 y 2.0 % con respecto a la VCL. Las muestras se burbujearon con Nitrógeno previamente a su uso para remover el Oxígeno presente.

Cada alícuota se colocó entre dos películas de PLA, que pesaron entre 140 y 180 mg, y se introdujeron dentro de una cámara obscura aislada, donde fueron irradiados individualmente con luz UV a una intensidad de 100 mW/cm<sup>2</sup> y diferentes tiempos: 30, 60, 90, 120 y 300 segundos. La figura 4.1 esquematiza el método utilizado para modificar las muestras. Después de introducirse en una cámara obscura, eran irradiadas.



Figura 4.1: Esquema del método utilizado para la modificación superficial fotoinducida con luz UV.

Para efectos de nuestro estudio se utilizó primeramente un método gravimétrico. Antes de adicionar cada alícuota, se pesó cada par de películas para conocer su peso inicial  $(w_f)$ . Posteriormente a la adición de los 20  $\mu$ L de solución, se pesaron nuevamente para conocer de acuerdo a la ecuación 4.1 la cantidad real de monómero adicionado  $(w_m)$ . El peso de cada par se realizó individualmente antes de introducirse en la cámara obscura ya que el solvente se evapora provocando precipitación del monómero. Por último, el control del espesor se realizó a partir de colocar un peso de un kilogramo sobre cada muestra durante cinco segundos.

$$w_m = \frac{0.6}{1.21} \left[ \text{peso de los } 20 \,\mu\text{L adicionados} - \text{peso inicial de la película} \right]$$
(4.1)

donde 0.6/1.21 es el factor de corrección utilizado el cual representa la concentración w/v de VCL entre la densidad experimental de esta.

Para demostrar el efecto de la presencia de BP en la solución, se irradió una muestra de solución que contenía 0.0 % de BP durante un tiempo de 120 s.

Después de ser irradiadas las muestras, las películas contienen monómero sin reaccionar, polímero injertado y no injertado; para efectos de redacción, a este último se le denomina homopolímero (no injertado).

Se separaron las películas de cada muestra para detener el proceso de reacción y así evitar reacciones posteriores. Cada película fue sonificada en hexano a una frecuencia de 10 Hz durante 10 min y posteriormente lavadas con heptano. Este lavado remueve el monómero residual sin disolver el polímero injertado y no injertado. Las muestras fueron llevadas hasta peso constante para conocer por diferencia el peso de polímero injertado y no injertado ( $w_p$ ).

Las películas ya pesadas se sometieron a un segundo lavado, pero esta vez con agua destilada y fría, para remover el homopolímero no injertado. El agua utilizada se encontraba siempre a una temperatura menor de 30°C para evitar que el homopolímero no injertado se precipitara sobre la superficie de PLA. El peso constante de estas muestras representa, por diferencia, la cantidad

de polímero injertado  $(w_g)$  sobre la superficie del substrato de PLA.

#### 4.2.3 Caracterización

En el estudio de los parámetros cuantitativos de la polimerización por fotoinjerto se utilizaron las ecuaciones propuestas por Yang y Rånby (1996a).

$$C_p = \frac{w_p}{w_m} \times 100 \tag{4.2}$$

$$C_g = \frac{w_g}{w_m} \times 100 \tag{4.3}$$

$$E_g = \frac{w_g}{w_p} \times 100 \tag{4.4}$$

donde,  $w_m$  es el peso de monómero inicial,  $w_p$  es el peso de polímero injertado y no injertado que se genera durante el proceso de irradiación, y  $w_g$  es el peso de polímero injertado únicamente.

Para la caracterización cualitativa del sistema PLA-g-VCL se analizaron las películas de la parte superior de cada muestra debido a que se espera la mayor cantidad de injerto en la intefase superior (Yang y Rånby, 1996a).

La medición del ángulo de contacto se realizó de acuerdo a la norma ASTM-D724 (1994). Se llevó a cabo la medición de cinco muestras con 10  $\mu$ L de agua destilada a 25°C, su posterior promedio fue el resultado reportado.

Durante el uso del software del equipo UV-vis Shimadzu se especificó la lectura de 200 a 400 nm y 20 barridos.

Para el caso de los espectros FTIR se usó el accesorio de ATR horizontal con un ángulo de incidencia de 45° y un ATR con ángulo variable de 30 a 60°. El cristal utilizado fue de Selenuro de Zinc (n = 2.42). La lectura se hizo a 256 barridos y una resolución de 0.14 para obtener la mayor resolución. Finalmente, el espectro fue ajustado mediante la función de corrección para ATR que tiene el software (OMNIC 5.2) del equipo utilizado.

## Discusión de Resultados

Para efectos de redacción se decidió separar este capítulo en análisis cuantitativo en donde se discute el análisis de los parámetros de fotoinjerto de acuerdo a la metodología propuesta, y en análisis cualitativo en la cual se presentan los resultados de la caracterización instrumental.

### 5.1 Análisis cuantitativo

Los parámetros de polimerización por fotoinjerto: grado de polimerización  $(C_p)$ , grado de injerto  $(C_g)$  y eficiencia de injerto  $(E_g)$  fueron utilizados para cuantificar el resultado obtenído de la funcionalización superficial de PLA con VCL mediante el método de fotoinjerto inducido con luz UV, en función al tiempo de irradiación y concentración de BP.

### 5.1.1 Grado de polimerización, C<sub>p</sub>

En la figura 5.1 se observa el efecto del tiempo de irradiación sobre el grado de polimerización. Como es esperado, existe un incremento en la cantidad de polímero generado al incrementar el tiempo de irradiación, debido a que se incrementa la cantidad de macroradicales producidos, ya sea por la abstracción de Hidrógenos del substrato (fotoreducción) o por reacciones de propagación (Li y col., 1997).



Figura 5.1: Grado de polimerización vs Tiempo de irradiación. (■) 0.2, (●) 0.5, (▲) 1.0 y (▼) 2.0 % BP.

La curva correspondiente a la concentración de 0.0 % de BP no se observa en la gráfica debido a que solo se alcanzó un 2 % de conversión global.

La curva cinética tiene un comportamiento asintótico, el cual sugiere que la velocidad de propagación disminuye significativamente a los 300 segundos, aproximadamente. Durante la experimentación se hicieron irradiaciónes hasta por 10 minutos sin observar cambios en los valores obtenídos durante los 5 minutos de irradiación.

En la misma gráfica, se observa además que al incrementar la concentración de BP, a un mismo tiempo de irradiación, el  $C_p$  aumenta. De acuerdo a la serie de reacciones mostradas en la figura 5.2, lo anterior se debe al incremento en la cantidad de radicales generados (I y II) capaces de iniciar la polimerización.



Propagación





Terminación



Figura 5.2: Reacciones posibles durante la polimerización por fotoinjerto de VCL sobre PLA.

Este incremento en la generación de reacciones de iniciación propicia un incremento en la Temperatura del sistema por lo que ocurrirá una autoaceleración de la reacción viéndose reflejado en el aumento de la velocidad de polimerización,  $R_p$ , la cual está dada por la pendiente de los primeros segundos de la curva (Odian, 2004). En la gráfica 5.1, esta variación en  $R_p$  puede observarse aún en el intervalo de 30 a 90 segundos.

La posibilidad de que ocurra una reacción que genere una especie III o IV favorecerá o no la producción de injerto  $(C_g)$  y la eficiencia del proceso de fotoinjerto  $(E_g)$ . Este análisis se hace más adelante.

Para nuestro objetivo, la generación de cadenas no injertadas (VI) no es deseable, a menos que por reacciones de terminación se unan a cadenas ya injertadas produciendo entonces mayor cantidad de polímero injertado.

Una perspectiva diferente del efecto del tiempo de irradiación y la concentración de BP se observa en la gráfica de la figura 5.3. El aumento directo del  $C_p$  debido al aumento en la concentración de BP. Lo anterior soporta el hecho encontrado por Yang y Rånby (1996b), en el cual la BP no genera un efecto de apantallamiento significativo al aumentar su concentración.

El que las curvas no presenten un máximo sugiere, además, que un incremento en la concentración hasta un óptimo, arriba de 2.0 % de BP, aumentará la cantidad de polímero injertado y no injertado (Li y col., 1997), inclusó a 120 s de irradiación. Para nuestro estudio, solo nos planteamos trabajar dentro del intervalo de 0.2 y 2.0 % de BP.

Li y col. (1997) llevaron a cabo el análisis del efecto de la concentración de monómero sobre la modificación superficial de PP con Estireno observando un efecto de apantallamiento por parte del monómero. Por lo anterior, no descartamos un efecto de la concentración de VCL sobre la modificación superficial de PLA por el método de fotoinducción, pero debído a restrucciones de tiempo y cumplimiento de solamente los objetivos planteados para esta tesis, nos reservamos este estudio para trabajos posteriores, agradeciendo de antemano la compresión del lector.



Figura 5.3: Grado de polimerización vs Concentración de fotoiniciador. ( $\blacksquare$ ) 30, ( $\bullet$ ) 60, ( $\blacktriangle$ ) 90 y ( $\checkmark$ ) 120 s.

## 5.1.2 Grado de injerto, Cg

Como se mencionó en el capítulo de Antecedentes, el parámetro de  $C_g$  se utiliza para determinar la cantidad de monómero que se convirtió solo en polímero injertado.

Los resultados de la figura 5.4 indican que el  $C_g$  puede ser controlado por el tiempo de irradiación y la concentración de BP. Además, se demuestra que en nuestro sistema, a una concentración dada de BP, la cantidad de injerto se incrementa conforme se irradia más tiempo.

Se observa que a partir de los 120 segundos de irradiación la velocidad de propagación de las cadenas injertadas se reduce drásticamente. Lo anterior puede deberse a restricciones en la difusión del monómero y cadenas en crecimiento (Decker y Moussa, 1987) por lo que el injerto



Figura 5.4: Grado de injerto vs Tiempo de irradiación. (■) 0.2, (●) 0.5, (▲) 1.0 y (♥) 2.0 % BP.

alcanza un límite superior. Al aumentar el tiempo de irradiación se incrementa el peso molecular de las cadenas injertadas (Ma y col., 2001), por lo que ocurre una separación de fases entre las cadenas de PVCL y el hexano, debido a su pobre afinidad (Lozinsky y col., 2000).

En el caso de las curvas de 0.2 y 0.5 % de BP, la propagación de las reacciones de injerto no se detienen al irradiar hasta los 300 segundos debido a que no se observa una pendiente cero, mientras que en el caso de 1.0 y 2.0 % de BP, la cantidad de polímero injertado que se genera logra estabilizarse a los 280 segundos, aproximadamente.

La pendiente dentro del intervalo de 30 a 90 segundos, que representa la velocidad de propagación del injerto ( $R_{pg}$ ), se incrementa al aumentar la concentración de BP por efecto del aumento de reacciones de iniciación y propagación, lo que aumenta, además, el grado exotérmico de la reacción. Es por este aumento de temperatura que, durante la experimentación, se observó una ligera evaporación del solvente.

Este hecho logra explicar la diferencia entre los tiempos en que se alcanza la cantidad de injerto máxima a una concentración de BP dada, de acuerdo a la figura 5.4. A mayor concentración de fotoiniciador será mayor el grado exotérmico de la reacción, y en menor tiempo se volatiliza el solvente lo cual acelera la separación de fases y entorpece la difusión de los radicales.

### 5.1.3 Eficiencia de injerto, Eg

El análisis de la  $E_g$  ayuda a determinar en que condiciones se favorece la polimerización por injerto sobre la homopolimerización (Yang y Rånby, 1996b). La figura 5.5 muestra el comportamiento de la  $E_g$  en función al tiempo de irradiación y la concentración de BP.



Figura 5.5: Eficiencia de injerto vs Tiempo de irradiación. (■) 0.2, (●) 0.5, (▲) 1.0 y (♥) 2.0 % BP.

Claramente puede verse como a una concentración dada, después de un máximo en la curva (70-80 segundos), se favorece drásticamente la homopolimerización. Matemáticamente (ver ecuación 4.4), a un peso constante de  $w_g$  y un incremento de polímero generado (aumento de  $w_p$ ), el factor  $E_g$  disminuye. Es decir, del polímero que se genera se injerta cada vez menos.

Este fenómeno de disminución de  $E_g$  puede explicarse por la dificultad de propagación de las cadenas injertadas cuyo origen puede ser causado por dos motivos: la separación de fases por alcanzase la LCST (Kudryavtsev y col., 2003) en hexano, o bien, debido a la evaporación del solvente que se observó durante la experimentación lo cual reduce la difusión; siendo que la difusión del monómero y el fotoiniciador constituyen el proceso crucial que favorece el fotoinjerto (Xing y col., 2002).

Debido a la dificultad en la propagación de las cadenas injertadas, existe un desplazamiento del máximo de  $E_g$  hacia valores menores dentro del intervalo de 70-80 segundos de irradiación al variar la concentración de BP de 0.2 a 2.0 %. Si aceleramos la velocidad de reacción, mediante el incremento de la concentración de BP, provocamos un mayor cambio exotérmico en el sistema, por lo cual la separación de fases ocurre a menor tiempo. Dicha aceleración puede ser comprobada, además, por el aumento en la pendiente de la misma gráfica de  $E_g$  contra Tiempo de irradiación.

Contrario a lo que esperabamos, el incremento en la concentración de BP reduce la efciencia de injerto. Este hecho es obviamente resultado de la competencia entre las reacciones de fotoinjerto y homopolimerización. Yang y Rånby (1996b) sugieren que esta competencia puede ser debida principalmente a la reactividad que tiene el monómero con [BP]<sup>T</sup>.

Debido a que la VCL tiene un átomo de hidrógeno adyacente al nitrógeno, las reacciones que se muestra en la figura 5.6 son esperadas. Estas reacciones reducirán la posibilidad de abstraer hidrógenos de la superficie del substrato polimérico y se producirán mayor cantidad de radicales libres capaces de iniciar la homopolimerización. Por lo anterior, se espera una disminución en la generación de polímero injertado reduciendo significativamente  $E_g$ .



Figura 5.6: Reacciones de la VCL con  $[BP]^T$ .

Finalmente, debido a que se descartó la posibilidad de un efecto de apantallamiento al incrementar la concentración de fotoiniciador (de acuerdo a la figura 5.3) y que las reacciones de propagación se favorecen en los sistemas donde existe una mejor difusión de monómero y radicales (Odian, 2004), el incremento de la concentración de BP genera una mayor cantidad de polímero, pero favorecerá, en mayor medida, a las reacciones de propagación que ocurren en la solución de hexano y no a las ocurrídas en las interfases del substrato y la solución, donde proponemos que exíste una posible separación de fases.

#### 5.2 Análisis cualitativo

#### 5.2.1 Ángulo de contacto

La hidrofilicidad de una superficie es una propiedad crítica para los materiales poliméricos, porque puede ser relacionado a muchas otras propiedades de superficie tales como lubricidad, biocompatibilidad y resistencia a la adsorción de proteínas en el campo médico. En este estudio, las moléculas de VCL fueron injertadas sobre la superficie del PLA, por lo que se espera que la hidrofilicidad de la superficie se incremente. El cambio del ángulo de contacto de una gota de agua a varios tiempos de irradiación para la muestra de 1.0 % de BP y PLA virgen sin irradiar, simplemente lavada con los solventes utilizados, se muestra en la figura 5.7.



Figura 5.7: Ángulo de contacto del PLA modificado a diferentes tiempos de irradación y PLA lavado con diferentes solventes. (■) PLA modificado (1.0 %BP), (●) PLA virgen lavado con diferentes solventes.

La disminución del ángulo de contacto de la superficie modificada se incrementa al aumentar el tiempo de irradiación. Puede observarse que dentro de 300 segundos de irradiación, el ángulo de contacto disminuye desde 77 hasta 51°. Esto puede interpretarse por el aumento de grupos hidrofílcos presentes en la superficie al incrementar el tiempo de irradiación, es decir, se adicionan cada vez más moléculas de VCL conforme se irradia más tiempo (Xing y col., 2005).

El hecho de solo tener una disminución de 26° se restringe al límite máximo, el grado de injerto, ya que al no aumentar éste, el cambio en la hidrofilicidad se estabiliza.

En el caso del PLA virgen lavado con diferentes solventes, existe una disminución gradual en el ángulo de contacto que se suma dentro del cambio final. Este hecho puede ser justificado por ciertas modificaciones estructurales en el proceso de lavado.

#### 5.2.2 Espectroscopía por absorción UV-vis

El aumento del contenido de VCL sobre la superficie de PLA fue determinado por espectroscopía por absorcion UV-vis.

El espectro UV-vis del PLA sin modificar y la VCL sin reaccionar se muestran en la figura 5.8. El PLA tiene un máximo de absorción a 210 nm (I), y la VCL presenta dos máximos de absorción, a 255 (II) y 300 nm (III). Para ambos compuestos, el pico de absorción localizado a menor  $\lambda$  es producto de la transición  $\pi \longrightarrow \pi^*$  de los electrones del doble enlace del C=O. En el caso de la VCL, el máximo de absorción localizado a 300 nm es producto de la transición  $n \longrightarrow \pi^*$ , donde *n* son los electrónes no enlazados del oxígeno del grupo carbonilo; esta transición es poco probable de que ocurra ya que los orbitales involucrados se encuentran en planos ortogonales, pero no es imposible, debido a esto su baja absorción.



Figura 5.8: Espectro de absorción UV-vis del (■) PLA y la (●) VCL.

En la figura 5.9 se muestra el espectro del PLA modificado con VCL (PLA-g-VCL) a diferentes tiempos de irradiación, el máximo de absorción I correponde al PLA, mientras que las señales II y III corresponden a la VCL injertada.



Figura 5.9: Espectro de absorción UV-vis del sistema PLA-g-VCL. (■) 30, (●) 60, (▲) 90, (▼) 120, y (♦) 300 s.

A partir de la obtención de la primera derivada de cada espectro logramos separar los picos de absorción correspondientes a cada especie: (I) PLA, (II y III) VCL. El resultado a esta operación se muestra en la figura 5.10, donde los picos de absorción que se observaban en el espectro normal (figura 5.9) aparecen como mínimos (I, II y III). Matemáticamente, entre menos negativo sea el mínimo, mayor es su absorbancia en el espectro original.

Este espectro logra comprobar de manera clara el hecho de que a mayor tiempo de irradiación mayor contenido de VCL sobre el substrato de PLA. El pico correspondiente al PLA (I) no



Figura 5.10: Primera derivada del espectro de absorción UV-vis del sistema PLA-g-VCL. (■) 30, (●) 60,
(▲) 90, (♥) 120, y (♦) 300 s.

varía al incrementar el tiempo de irradiación debído a que no se modifica el contenido de PLA; mientrás que un aumento en el tiempo de irradiación resulta en un efecto batocrómico de la señal de absorción más probable de la VCL (II), ya que al existir más unidades injertadas se espera mayor absorbancia (efecto hipercrómico).

#### 5.2.3 Espectroscopía FTIR-ATR

El incremento de la cantidad de injerto y la disminución del ángulo de contacto con el tiempo es un indicador de que la superficie del PLA ha sido modificada. Pero, para demostrar el enlace covalente entre moléculas de VCL y PLA, se utilizó la técnica de FTIR-ATR a diferentes ángulos, obteníendo los mejores resultados a un ángulo de incidencia de 45°. La figura 5.11 muestra los espectros para el PLA sin modificar, el PLA irradiado durante 60 y 300 segundos. El espectro obtenído para la muestra irradiada en presencia de 0.0 % de BP fue muy similar al PLA sin modificar por lo que no se muestra en los resultados, y debido a que no se logró obtener una mejor resolución, solo se analiza el intervalo de absorción de 2000 a 800 cm<sup>-1</sup>.



Figura 5.11: Espectro de FTIR-ATR del sistema PLA-g-VCL. (a) PLA sin modificar, PLA irradiado durante (c) 60 y (c) 300 s.

El PLLA sin modificar muestra una banda característica en 1754 cm<sup>-1</sup> correspondiente al alargamiento del grupo C=O (Källrot, 2005). Edlund y col. (2005) lograron observar una banda adcional dentro del intervalo de 1650 - 1670 cm<sup>-1</sup> correspondiente al vC=O del anillo de lactama de la *N*-Vinilpirrolidona, después de irradiar el PLA durante 30 min; en nuestro sistema y bajo nuestras condiciones, esta banda no pudó ser observada ya que solo fue posible irradiar hasta 5 min, logrando obtener una cantidad de injerto insuficiente para detectarla. Por tal motivo, se trató una película en presencia de mayor cantidad de monómero (50  $\mu$ L). Este espectro se muestra en la figura 5.12.

La VCL debe presentar, además, una banda amida III, vC-N, en la región 1440 - 1200 cm<sup>-1</sup>,

pero esta es sobrepuesta por las banda de flexión de C–H, C–H<sub>2</sub>, y C–C originadas por la cadenas principal del substrato, por lo que no pueden ser resueltas (Källrot, 2005). Pero, el cambio en la banda de absorción de flexión antisimétrica del enlace C–H del metilo, ubicada en la región de 1470 – 1420 cm<sup>-1</sup>, fue observado por Kudryavtsev y col. (2003) justificándola al enlace que tiene la VCL unido al carbono terciario del PP, en nuestro caso, esta señal presenta un ligero desdoble y desplazamiento hacia la izquierda. La banda de flexión del enlace C–H de 1210 cm<sup>-1</sup> presenta un ligero incremento que puede deberse a la unión de VCL con el PLA. Finalmente, se logra observar la banda de absorción a 920 *cm*<sup>-1</sup> producto de la presencia de VCL.



Figura 5.12: Espectro de FTIR-ATR del sistema PLA-g-VCL con mayor contenído de injerto. (a) PLA sin modificar, PLA irradiado durante (c) 60 y (c) 300 s.

En este espectro puede lograrse observar la banda del grupo C=O del anillo de la lactama, observado por Edlund y col. (2005). Sumando este resultado al observado en el análisis gravimétrico, donde la ganancia en peso por parte del PLA irradiado en ausencia de BP era despreciable, puede concluirse una posible unión covalente de la VCL sobre el PLA.

# Conclusiones

Se logró modificar la superficie de Ácido Poliláctico (PLA) con un monómero hidrofílico, la *N*-Vinilcaprolactama (VCL), que por su versatilidad amplía la aplicación del PLA modificado.

Se alcanzó de un 32 a un 42 % de grado de injerto de VCL variando el tiempo de irradiación y la concentración de Benzofenona (BP).

La difusión del monómero y radicales es el factor principal que determina la cantidad máxima de injerto que se alcanza a determinado tiempo de irradiación.

Un incremento en la concentración de BP produce mayor cantidad de injerto pero favorece la generación de reacciones de homopolimerización (cadenas no injertadas) por lo que la eficiencia del proceso disminuye.

Se logra disminuir el ángulo de contacto de 77 a 51° en un tiempo de irradiación de 300 segundos y una concentración de 1.0 % BP.

El análisis gravimétrico y la técnica espectroscópica FTIR-ATR indican la posible unión covalente entre las moléculas de VCL al substrato de PLA.

51

## Referencias

- Agrawal A., Saran A.D., Rath S.S., y Khanna A. (2004). Constrained nonlinear optimization for solubility parameters of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid) - validation and comparison. *Polymer*, 45: 8603–8612.
- ASTM-D724 (**1994**). Standard Test Method for Surface Wettability of Paper (Angle-of-Contact Method). D 724.
- ASTM-E573 (2001). Internal Reflection Spectroscopy. E 573.

Auras R. (2005). Los Poli(láctidos), Parte 2. Enfasis Packaging, 2: 32-42.

Bigg D.M. (1996). En Society of Plastics Engineers - Annual Technical Conferences.

- Costamagna V., Wunderlin D., Larrañaga M., y Mondragón I. (**2006**). Surface Functionalization of Polyolefin Films via the Ultraviolet-Induced Photografting of Acrylic Acid: Topographical Characterization and Ability for Binding Antifugal Agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 2254–2263.
- Decker C. y Moussa K. (**1987**). Photopolymerization of Multifunctional Monomers in Condensed Phase. *Journal of Applied Polymer Science*, 34: 1603–1618.
- Deng J.P., Yang W.T., y Rånby B. (2000). Surface Photografting Polymerization of Vinyl Acetate (VAc), Maleic Anhydride, and Their Charge Transfer Complex. I. VAc(1). *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 1513–1521.

- Durme K.V., Verbrugghe S., Du Prez F.E., y Van Mele B. (2004). Influence of Poly(ethylene oxide) Grafts on Kinetics of LCST Behavior in Aqueous Poly(N-vinylcaprolatam) Solutions and Networks Studied by Modulated Temperature DSC. *Macromolecules*, 37: 1054–1061.
- Editorial (2005). PLA: El plástico que viene del maíz. *Revista de Plásticos Modernos*, 90: 414–423.
- Edlund U., Källrot M., y Albertsson A.C. (2005). Single-Step Covalent Functionalization of Polylactide Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 127: 8865–8871.
- Enomoto K., Ajioka M., y Yamaguchi A. (**1994**). U.S. Patent 5,310,865 (to Misui Tuatsu) Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof.
- Fang Q. y Hanna M.A. (1999). Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers. *Industrial Crops and Products*, 10: 47–53.
- Garbassi F., Morra M., y Occhiello E. (1998). *Polymer Surfaces: From Physics To Technology*. John Wiley & Sons, England.
- Garlotta D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). Journal of Polymers and the Environment, Vol. 9 No. 2: 63-83.
- Green R. y Kunnemann D. (2006). PLA A Renewable/Sustainable Packaging Option. En *PLACE Conference*. PLACE, Cincinnati, Ohio.
- Gruber P. y O'Brien M. (2002). Polylactides NatureWorks<sup>TM</sup> PLA. En Y. Doi y A. Steinbüchel (Eds.), *Polyesters III. Applications and commercial products*, Biopolymers, vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim. pp. 235–249.
- Gupta M.C. y Deshmukh V.G. (1983). Radiation effects on poly(lactic acid). *Polymer*, 24: 827–830.
- Gutiérrez M.H., Ulloa M.G., y Gaona J.P. (Por publicarse). Surface Functionalization of Poly(Lactic acid) Film by UV-Photografting of N-Vinylpyrrolidone. Journal of Applied Polymer Science.

- Hartmann M.H. (1998). High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers, En D.L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag, Berlin. pp. 367–411.
- Ho K.L.G., Pometto III A.L., y Hinz P.N. (**1999**). Effects of Temperature and Relative Humidity on Polylactic Acid Plastic Degradation. *Journal of Polymers and the Environment*, 7: 83–92.
- Hooper K.A., Cox J.D., y Kohn J. (**1997**). Comparison of the effect of ethylene oxide and gamma-irradiation on selected tyrosine-derived polycarbonates and poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 63: 1499–1510.
- Huang S.J. (2005). Poly(Lactic Acid) and Copolyesters, En C. Bastioli (Ed.), Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra Technology. pp. 287–302.
- Inagaki N., Narushima K., Tsutsui Y., y Ohyama Y. (2002). Surface modification and degradation of poly(lactic acid) films by Ar-plasma. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16: 1041–1054.
- Janorkar A.V., Metters A.T., y Hirt D.E. (2004). Modification of Poly(lactic acid) Films: Enhanced Wettability from Surface-Confined Photografting and Increased Degradation Rate Due to and Artifact of the Photografting Process. *Macromolecules*, 37: 9151–9159.
- Källrot M. (2005). Covalent Surface Modification of Degradable Polymers for Increased Biocompatibility. Tesis Doctoral, KTH Fibre and Polymer Technology, Stockolmo, Suecia.
- Källrot M., Edlund U., y Albertsson A.C. (2007). Covalent Grafting of Poly(L-lactide) to Tune the In Vitro Degradation Rate. *Biomacromolecules*, 8: 2492–2496.
- Karst D. y Yang Y. (2005). Using the Solubility Parameter to Explain Disperse Dye Sorption on Polylactide. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 416–422.
- Karst D. y Yang Y. (2006). Molecular modeling study of the resistance of PLA to hydrolysis based on the blending of PLLA and PDLA. *Polymer*, 47: 4845.
- Kashima T., Kameoka T., Higuchi C., Ajioka M., y Yamaguchi A. (**1995**). U.S. Patent 5,428,126 Aliphatic polyester and preparation process thereof.

- Khorasani M.T., Mirzadeh H., y Irani S. (2008). Plasma surface modification of poly (L-lactic acid) and poly (lactic-co-glycolic acid) films for improvement of nerve cells adhesion. *Radiation Physics and Chemistry*, 77: 280–287.
- Kirsh Y.E., Yanul N.A., y Kalninsh K.K. (1999). Structural transformations and water associate interactions in poly-N-vinylcaprolactam-water system. *European Polymer Journal*, 35: 305– 316.
- Kirsh Y.E., Yanul N.A., y Popkov Y.M. (2002). Temperature behaviour of thermo-responsive poly-N-vinylcaprolactam and poly-N-isopropylacrylamide in aqueous solutions involving organic solutes. *European Polymer Journal*, 38: 403–406.
- Kolstad J.J. (1996). Crystallization Kinetics of Poly(L-lactide-co-meso-lactide). Journal of Applied Polymer Science, 62: 1079–1091.
- Kudryavtsev V.N., Kabanov V.Y., Yanul' N.A., y Kedik S.A. (2003). Polypropylene Modification by the Radiation Graft Polymerization of *N*-Vinylcaprolactam. *High Energy Chemistry*, 37: 382–388.
- Li Y., Desimone J.M., Poon C.D., y Samulski E.T. (**1997**). Photoinduced Graft Polymerization of Styrene onto Polypropylene Substrates. *Journal of Applied Polymer Science*, 64: 883–889.
- Liu Z., Jiao Y., Zhang Z., y Zhou C. (2007). Surface modification of Poly(L-lactic acid) by entrapment of chitosan and its derivatives to promote osteoblasts-like compatibility. *Journal of Biomedical Materials Research, Part A*, 83A: 1110–1116.
- Loo S.C.J., Ooi C.P., y Boey Y.C.F. (2004). Radiation effects on poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(L-lactide) (PLLA). *Polymer Degradation and Stability*, 83: 259–265.
- Lowe C.E. (1954). U.S. Patent 2,668,162 (to DuPont) Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic esther.

- Lozinsky V.I., Simenel I.A., Kurskaya E.A., Kulakova V.K., Galaev I.Y., Mattiasson B., Grinberg V.Y., Grinberg N.V., y Khokhlov A.R. (2000). Synthesis of N-vinylcaprolactam polymers in water-containing media. *Polymer*, 41: 6507–6518.
- Lunt J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 59: 145–152.
- Ma H., Davis R.H., y Bowman C.N. (2000). A Novel Sequential Photoinduced Living Graft Polymerization. *Macromolecules*, 33: 331–335.
- Ma H., Davis R.H., y Bowman C.N. (2001). Principal factors affecting sequential photoinduced graft polymerization. *Polymer*, 42: 8333–8338.
- Meeussen F., Nies E., Berghmans H., Verbrugghe S., Goethals E., y Du Prez F. (2000). Phase behaviour of poly(N-vinyl caprolactam) in water. 2000, 41: 8597–8602.
- Mehta R., Kumar V., Bhunia H., y Upadhyay S.N. (2005). Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 45: 325–349.
- Mikos A., Thorsen A., Czerwonka L., Bao Y., Winslow N., Vacanti J., y Langer R. (1994). Preparation and Characterization of Poly(L-Lactic Acid) Foams for Cell Transplantation. *Polymer*, 35: 1068–1077.
- Moore G.F. y Saunders S.M. (1997). Advances in Biodegradable Polymers. En *Rapra Review Reports*, vol. 9, RAPRA Technology LTD.

Odian G. (2004). Principles of Polymerization. John Wiley & Sons, New York, 4ª ed<sup>6n</sup>.

- Ohkita T. y Lee S.H. (2006). Thermal Degradation and Biodegradability of Poly (lactic acid)/Corn Starch Biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 3009–3017.
- Oster G. y Shibata O. (**1957**). Graft Copolymer of Polyacrylamide and Natural Rubber Produced by Means of Ultraviolet Light. *Journal of Polymer Science*, 26: 233–234.

- Perego G., Cella G.D., y Bastioli C. (1996). Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly(lactic acid) Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 59: 37–43.
- Pich A., Tessier A., Boyko V., Lu Y., y Adler H.J.P. (2006). Synthesis and Characterization of Poly(vinylcaprolactam)-Based Microgels Exhibiting Temperature and pH-Sensitive Properties. *Macromolecules*, 39: 7701–7707.
- Quirk R.A., Davies M.C., Tendler S.J.B., Chan W.C., y Shakesheff K.M. (2001). Controlling biological interactions with poly(lactic acid) by surface entrapment modification. *Langmuir*, 17: 2817–2820.
- Rånby B., Gao Z.M., Hult A., y Zhang P.Y. (**1986**). Modification of polymer surfaces by graft copolymerization. *American Chemical Society, Polymer Preparation*, 27: 38–39.
- Silverstein R.M. y Webster F.X. (1998). Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, Inc., 6<sup>a</sup> ed<sup>ón</sup>.
- Smith L.A. (1979). Applied Indrared Spectroscopy. Fundamentals, Techiniques, and Analytical Problem-solving. John Wiley & Sons.
- Solomon O.F., Corciovei M., Ciuta I., y Boghina C. (**1968**). Properties of Solutions of Poly-N-Vinylcaprolactam. *Journal of Applied Polymer Science*, 12: 1835–1842.
- Takeishi M. (**1989**). Photopolymerization of *N*-vinylpyrrolidone Acelerated by Oxygen. *Journal* of Polymer Science, 27: 301–305.
- Thakur A.M.K., Kean R.T., Zupfer J.M., y Buehler N.U. (1996). Solid State <sup>13</sup>C CP-MAS NMR Studies of the Crystallinity and Morphology of Poly(L-lactide). *Macromolecules*, 29: 8844–8851.
- Tsuji H. (**2002**). Autocatalytic hydrolysis of amorphous-made polylactides: effects of L-lactide content, tacticity, and enantiomeric polymer blending. *Polymer*, 43: 1789–1796.

- Vihola H., Laukkanen A., Valtola L., Tenhu H., y Hirvonen J. (2005). Cytotoxicity of thermosensitive polymers poly(*N*-isopropylacrylamide), poly(*N*-vinylcaprolactam) and amphiphilically modified poly(*N*-vinylcaprolactam). *Biomaterials*, 26: 3055–3064.
- Vink E.T.H., Rábago K.R., Glassner D.A., y Gruber P.R. (2003). Applications of life cycle assessment to NatureWorks<sup>TM</sup> polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability*, 80: 403–419.
- Xing C.M., Deng J.P., y Yang W.T. (2002). Surface Photografting Polymerization of Binary Monomers: Maleic Anhydride and *n*-Butyl Vinyl Ether on Polypropylene Film II. Some Mechanistical Aspects. *Polymer Journal*, 34: 809–816.
- Xing C.M., Deng J.P., y Yang W.T. (2005). Surface Functionalization of Polypropylene Film via UV-Induced Photografting of N-Vinylpyrrolidone/Maleic Anhydride Binary Monomers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206: 1106–1113.
- Yamaoka T., Takebe Y., y Kimura Y. (1998). Surface modification of poly(L-lactic acid) film with bioactive materials by a novel direct alkaline treatment process. *Kobunshi Ronbunshu*, 55: 328–333.
- Yang W.T. y Rånby B. (1996a). Bulk Surface Photografting Process and Its Applications. I. Reactions and Kinetics. *Journal of Applied Polymer Science*, 62: 533–543.
- Yang W.T. y Rånby B. (1996b). Bulk Surface Photografting Process and Its Applications. II. Principal Factor Affecting Surface Photografting. *Journal of Applied Polymer Science*, 62: 545–555.