

New method of transmission of substances through membranes with nuclear tracks.

M. A. Fernández^{(1)(a)} R. Mazzei^{(1,2)(b)} G. García Bermúdez^(3,4,5) A Torres^(1,6) M. C. Gutierrez⁽¹⁾ M. Magni⁽¹⁾ G. Celma⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bs. As., Dto. de Ingeniería Química, Av. Medrano 951 CP, C1171AAQ. Bs. As., Argentina.

⁽²⁾ U. A. Tecnológicas y Agropecuarias, Laboratorio de Polímeros, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Bs. As., Argentina.

⁽³⁾ U. A. de Física, Lab. Tandar, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bs. As., Argentina.

⁽⁴⁾ Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nac. de Gral. San Martín, Bs. As., Argentina

⁽⁵⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

⁽⁶⁾ U. A. Combustibles Nucleares, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bs. As., Argentina.

Abstract

In order to produce membranes with pores that react selectively to changes in the environment allowing the transmission of substances and continuing with a systematic study that include different polymers and monomers, the residual active sites produced by heavy ion beams, that remain after the etching process, were used to start the grafting process. To produce tracks, foils of polypropylene (PP) were irradiated with ^{208}Pb of 25.62 MeV/n. Then were etched and grafted with acrylic acid (AA) monomer. Experimental curves of grafting yield as a function of grafting time with the etching time as a parameter were measured. Also, the grating yield as a function of the fluence and etching time was obtained. In addition transmission of solutions, with different pH, through PP grafted foils was measured.

NUEVO MÉTODO DE TRANSMISIÓN DE SUSTANCIAS A TRAVÉS DE MEMBRANAS CON TRAZAS NUCLEARES

Fernandez, M. A.⁽¹⁾; Mazzei, R.^(1;2); García Bermúdez, G.^(3;4;5); Torres, A.^(1;6); Gutierrez, M. C.⁽¹⁾, Magni M.⁽¹⁾, Celma G.⁽¹⁾, Tadey D.⁽²⁾

⁽¹⁾ Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bs. As., Dto. de Ingeniería Química, Av. Medrano 951 CP, C1171AAQ. Bs. As., Argentina.

⁽²⁾ U. A. Tecnológicas y Agropecuarias, Laboratorio de Polímeros, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Bs. As., Argentina.

⁽³⁾ U. A. de Física, Lab. Tandar, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bs. As., Argentina.

⁽⁴⁾ Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nac. de Gral. San Martín, Bs. As., Argentina

⁽⁵⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

⁽⁶⁾ U. A. Combustibles Nucleares, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bs. As., Argentina.

Resumen: Para continuar con un estudio sistemático que incluye diferentes polímeros y monómeros [1,2], se usaron los sitios residuales activos, que se produjeron por haces de iones pesados y que permanecieron luego del proceso de etching, para iniciar el proceso de grafting. Para producir trazas, se irradiaron folias de polipropileno (PP) con ²⁰⁸Pb de 25.62 MeV/n. Luego se las sumergió en una solución para realizarles el proceso del etching y por último se les hizo grafting con ácido acrílico (AA). Se midieron curvas experimentales del porcentaje de grafting en función del tiempo de grafting con el tiempo de etching como parámetro (Fig. 1). También se obtuvo el porcentaje de grafting en función de la fluencia, el tiempo de etching y el tiempo de grafting. Para culminar se midió la transmisión de soluciones con diferente pH, a través de las folias de PP con grafting.

Palabras claves: PP; Iones pesados rápidos; Grafting (polimerización por injerto); Método peróxido; Sitios residuales activos.

1 INTRODUCCIÓN

La irradiación de polímeros con rayos gamma o electrones se ha utilizado ampliamente para obtener copolímeros homogéneos a través del proceso de grafting [1-3] en diversos sustratos. Por medio de este método la energía se deposita de forma aleatoria formando zonas con grafting homogéneo en el material y modificando completamente el sustrato [4].

Un método alternativo para inducir el grafting es utilizar iones pesados rápidos. Cuando un ión pesado penetra en una folia del polímero, induce una traza densa de moléculas excitadas e ionizadas. La gran cantidad de energía que se deposita en un corto período de tiempo por el ión pesado se disipa principalmente por los electrones, que se emiten en dirección perpendicular a la traza del ión, induciendo una zona dañada alrededor de esta. Los cambios y las interacciones de estos daños conducen a la formación de las llamadas trazas latentes [5], los cuales generalmente permanecen constantes con el tiempo.

Comparado con otros tipos de radiación, como electrones o rayos gamma, que perturban los materiales de forma aleatoria, los iones pesados inducen la creación de una alta densidad de sitios activos localizados a lo largo del haz del ión produciendo un grafting heterogéneo [6].

Las características de ciertos reactivos químicos que descomponen principalmente las zonas dañadas se han utilizado en el pasado para desarrollar y revelar la existencia de estas trazas latentes. El proceso de etching es una técnica muy conocida para producir de forma controlada, poros de diversa longitud y diámetro en materiales poliméricos [5, 7, 8]. El rango de los diámetros típicos del poro se extiende de diez micrómetros a algunos nanómetros dependiendo del tipo de polímero y del proceso de etching.

La aplicación de estos dos procesos, producción de trazas submicroscópicas de dimensiones controladas y el proceso de grafting, abre la posibilidad para desarrollar nuevos tipos de materiales con características únicas.

El trabajo actual es parte de un estudio sistemático del proceso de grafting en las trazas nucleares que involucra diversos polímeros y monómeros [9-11]. Con este fin, se produjeron folias de diferentes diámetros de traza y cantidades de trazas. Los sitios activos que permanecen luego del proceso de etching fueron utilizados para realizar el proceso de grafting del ácido acrílico (AA) en las trazas sin usar ninguna fuente de irradiación adicional como rayos o haces de electrones.

Para finalizar, se midió la transmisión de soluciones, con diferentes pH, a través de las folias de PP con grafting.

2 SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Materiales e irradiaciones

Se usaron folias de 20 μm de polipropileno (PP) biaxialmente orientadas coextrudadas (RADICIFILM, S.P.A., Italia). El ácido acrílico (AA) (Merck Ltd.), que se utilizó para el proceso de grafting, se usó de la forma en la que se lo recibió. El material experimental consistió en diferentes pilas de folias de 7.4 cm^2 perpendiculares a la dirección del haz de iones. Se utilizaron haces de ^{208}Pb (25.62 MeV/n) provistos por el laboratorio GANIL (Caen, Francia). Debido a la alta energía de los iones, el poder electrónico de frenado se consideró constante a través de la folia. Algunas de las folias fueron irradiadas con fragmentos de fisión (folias PVDFcf) usando una fuente de ^{252}Cf para medir la velocidad de bulk (V_b).

Con el objeto de producir trazas, las folias irradiadas se sometieron a un proceso químico de etching usando una solución acuosa de 8M H_2SO_4 + K_2CrO_7 en un baño térmico a 50 $^\circ\text{C}$ durante diferentes tiempos. Luego de este proceso las folias fueron limpiadas cuidadosamente con agua destilada durante 1 hora, luego secadas con papel de filtro y finalmente pesadas antes de comenzar el proceso de grafting.

Las folias con etching se sumergieron en tubos cerrados que contenían una solución acuosa de grafting que consistió en un 78% v/v AA, 0.4 M H_2SO_4 y 0.1% m/m de sal de Mohr (con el objeto de prevenir la homo polimerización). Luego de haber generado una atmósfera inerte en los tubos mediante el burbujeo de nitrógeno, se colocaron en un baño de agua a 62 $^\circ\text{C}$ para generar las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción de grafting. Luego de un determinado período de tiempo y con el objeto de detener el proceso de grafting, las folias de

PP fueron extraídas de la solución de monómero y limpiadas durante 1 hora en agua destilada a 62 °C, posteriormente se las colocó en agua destilada durante 3 días a temperatura ambiente. Finalmente, las muestras fueron secadas en un horno a 70 °C hasta que alcanzaron un peso constante. Los detalles de los procesos de etching y de grafting se describen en las referencias [9-11]. En experimentos en blanco con láminas no irradiadas, no se observó grafting ni formación de homo polímero.

El porcentaje de grafting se calculó por $Y (\%) = 100 (m_f - m_i)/m_i$ donde m_i y m_f son los pesos de la folia antes y después del proceso de grafting, respectivamente.

Se calculó la densidad del ácido acrílico copolimerizado a través del grafting, utilizando soluciones acuosas con diferentes proporciones de alcohol (tabla 1).

2.2 Medidas de permeación

Una gota de solución de diversos pH se colocó en la membrana de PP que la separó de un compartimiento con agua destilada (compartimiento inferior). Se midió la conductividad del compartimiento inferior en función del tiempo utilizando un conductímetro Altronix modelo CT-1 (escala 0-200 μ S). Suponiendo $Cond = Cond_0 (1 - e^{-kt})$ [1] y para cada pH la medida $C = Cond/Cond_0$ [2] se graficó en función del tiempo. Para cada membrana y para cada condición de pH el experimento se repitió seis veces y se obtuvieron seis curvas diferentes. De estas curvas se tomó $\tau = 1/K$ para cada condición experimental y se calculó un valor promedio.

El área efectiva se definió como $F \cdot \pi \cdot r^2$ donde F es la fluencia incidente y r es el radio efectivo del poro, se consideró: $\tau/\tau_0 = F_0 \cdot \pi \cdot r_0^2 / F \cdot \pi \cdot r^2$ [3].

El valor de τ_0 es el valor obtenido para los valores de pH utilizados en ese trabajo y para films de Millipore con 5 μ m de diámetro de poro y una densidad de poros de 5.966x10⁵ trazas/cm². Considerando los valores experimentales obtenidos para cada membrana y cada pH y utilizando la ecuación 3, se obtuvieron curvas del radio efectivo en función del pH para cada membrana utilizada.

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

La figura 1 muestra la evolución del porcentaje de grafting en función de la fluencia para 1 hora de grafting. En la curva se observa que inicialmente el porcentaje de grafting aumenta conforme lo hace la fluencia, y para una fluencia dada el porcentaje de grafting disminuye [6,9,10,11].

En la figura 2 se observa la evolución del porcentaje de grafting en función del tiempo de etching. Para los casos en que las folias fueron irradiadas con una fluencia de 10¹⁰ cm⁻² a medida que aumenta el tiempo de etching disminuye el porcentaje de grafting. Mientras que para las folias irradiadas con una fluencia de 10⁹ cm⁻² se observa un máximo para un cierto tiempo de etching. En el proceso de etching se remueven sitios activos de las trazas latentes produciendo poros en las folias. En primera instancia, los poros facilitan la difusión del monómero dentro de la folia, pero conforme aumenta el tiempo de etching disminuye el porcentaje de grafting debido a la remoción de los sitios activos [9-11].

En la figura 3 se observa que a medida que aumenta el tiempo de grafting aumenta el porcentaje de grafting.

Para las experiencias de permeación se utilizaron los resultados de esas experiencias (figuras 1-3) con el fin de seleccionar los valores de fluencia, de tiempo de etching y grafting para obtener un grafting adecuado. Se optó por seleccionar la menor fluencia posible y el mayor tiempo de etching para tiempos de grafting para los que el porcentaje de grafting fuese apreciable y fácilmente medible, además de garantizar poros a través de la membrana. De esta forma se seleccionaron folias irradiadas con fluencias de 10^{10} cm⁻², con un etching de 10 ó 12 horas y tiempos de grafting de 3; 5 y 15 minutos.

La figura 4 muestra una curva de permeación típica para una membrana irradiada con una fluencia de 10^{10} cm⁻² con 12 horas de etching y un 111% de grafting (5 minutos de tiempo de grafting) y una solución de pH=10. Para cada membrana y cada pH las experiencias se repitieron seis veces.

La figura 5 muestra la evolución del diámetro efectivo del poro que se obtuvo utilizando la ecuación 3 en función del pH para diferentes membranas. Se observa que en condiciones de acidez el diámetro efectivo es mayor que en condiciones alcalinas.

4 CONCLUSIONES

La solución de grafting (79% v/v AA, 0.4 M H₂SO₄ y 0.1% m/m sal de Mohr) que se utilizó garantiza un alto porcentaje de grafting con el fin de obtener diferencias de peso observables luego del proceso de etching.

De las curvas de porcentaje de grafting en función de la fluencia, el tiempo de etching y el tiempo de grafting, se obtienen las condiciones óptimas para realizar las experiencias de permeación. Para estas condiciones las membranas presentan diámetros efectivos de poro mayores en condiciones ácidas que en condiciones básicas.

De todas formas son necesarias más experiencias para optimizar las condiciones para diferentes fluencias y diámetros de poro.

5 REFERENCIAS

- [1] A. Chapiro, High Polymers. (Interscience Publishers, New York, 1962 Vol XV).
- [2] M. Dole, The Radiation Chemistry of Macromolecules (Academic Press, London, 1972).
- [3] F. Vigo, G. Capanelli, C. Uliana and S. Munari, Desalination 36 (1981) 63.
- [4] A. Chapiro, Radiat. Phys. Chem. 63 (2002) 207.
- [5] R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. W. Walker, Nuclear Tracks in Solid: Principles and Applications, University of California, Berkeley, 1975.
- [6] N. Betz, Nucl. Instr. and Meth. B 105 (1995) 55.
- [7] R. Mazzei, Radiat. Meas. 26 (1996), 577.
- [8] R. Spohr, Ions tracks and microtechnology. Principles and applications. K. Bethge Ed., Fried. Vieweg and Sohn Verlagsgesellschaft mb, Braunschweig, 1990.

[9] R. Mazzei, G. García Bermúdez, N. Betz and E. Cabanillas Nucl. Instr. and Meth B 226 (2004) 575.

[10] R. Mazzei, , N. Betz, G. García Bermúdez, G. Massa and E. Smolko Nucl. Instr. and Meth B 236 (2005) 407.

[11] R. Mazzei, G. García Bermúdez, V. C. Chappa and M. F. del Grosso, A. Fernandez Nucl. Instr. and Meth. B 251 (2006) 99.

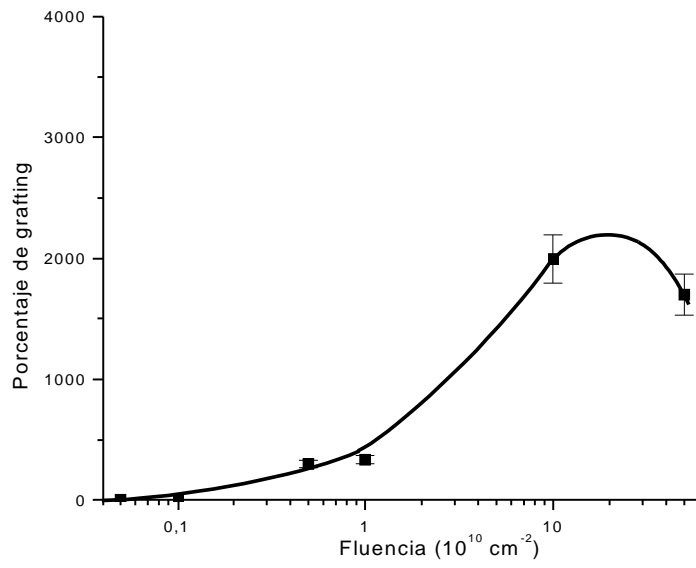


Figura 1: Porcentaje de grafting en función de la fluencia para 1 hora de tiempo de grafting.

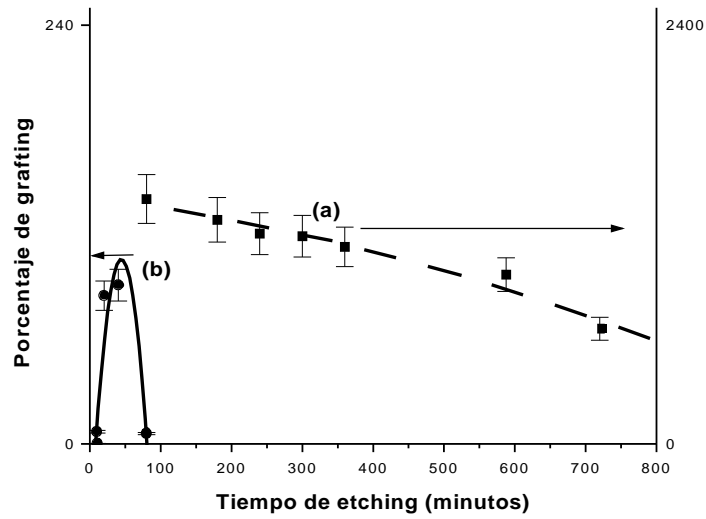


Figura 2: Porcentaje de grafting en función del tiempo de etching para 22hs de tiempo de grafting. a) Fluencia de 10¹⁰cm⁻². b) Fluencia de 10⁹cm⁻².

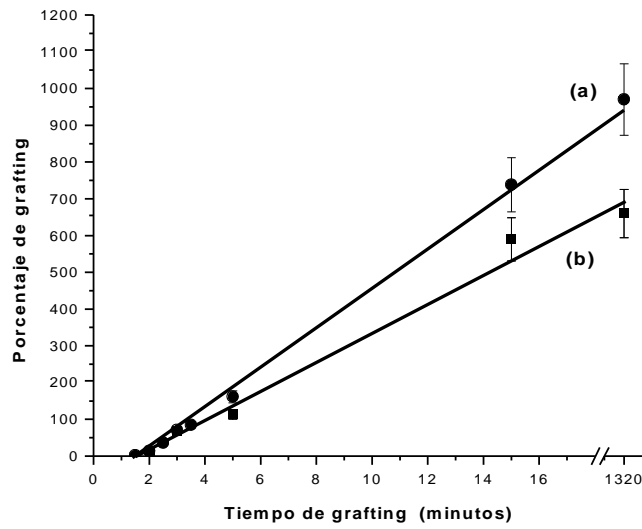


Figura 3: Porcentaje de grafting en función del tiempo de grafting para una fluencia de 10^{10}cm^{-2} para: a) tiempo de etching de 10 horas y b) tiempo de etching de 12 horas.

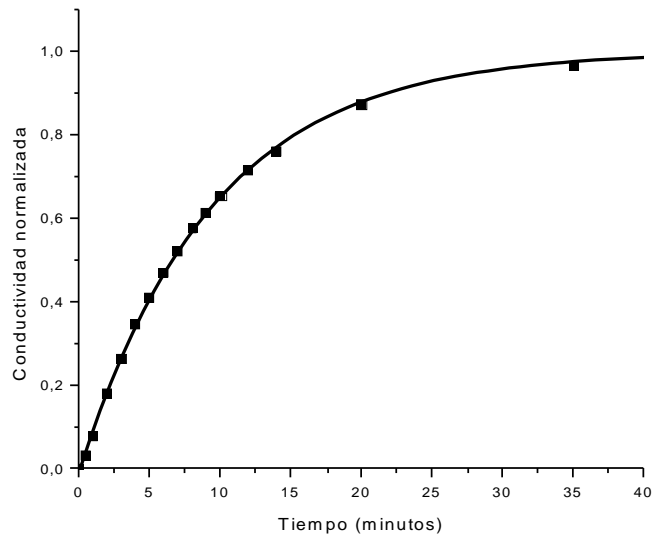


Figura 4: Medición de la conductividad normalizada en función del tiempo. Para una membrana irradiada con una fluencia de 10^{10}cm^{-2} , para 12 horas de etching con 111% de grafting y una solución de $\text{pH}=10$.

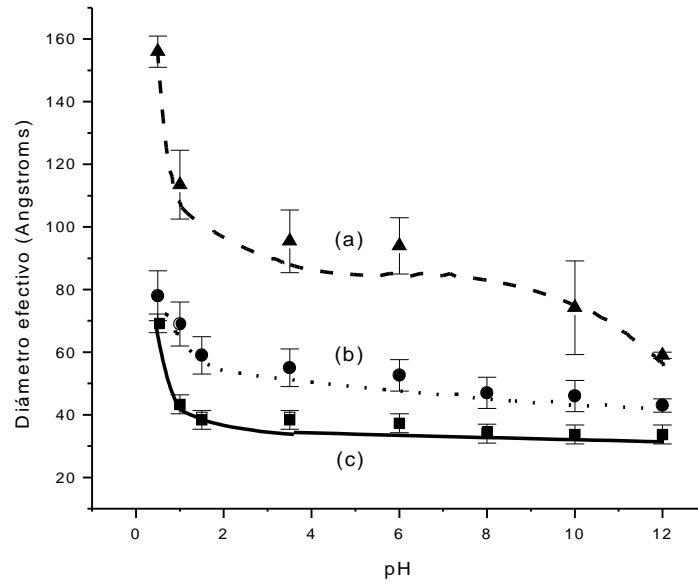


Figura 5: Diámetro efectivo de poro, obtenido utilizando la relación [1 y 3], para una fluencia de 1010 cm⁻². a) 12 horas de tiempo de etching, 3 minutos de tiempo de grafting y 68% de grafting. b) 12 horas de tiempo de etching, 5 minutos de tiempo de grafting y 111% de grafting. c) 10 horas de tiempo de etching, 15 minutos de tiempo de grafting y 740% de grafting.