

00521
64

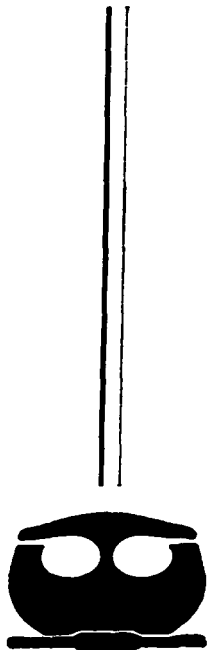


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

TEMPERATURA DE RESPUESTA (LCST) DEL SISTEMA
N-ISOPROPILACRILAMIDA EN PELICULAS DE
POLIPROPILENO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JULIO GUERRERO INIGUEZ



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

MEXICO, D. F.

2003

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente	Prof.	J. Manuel Navarrete Tejero
Vocal	Prof.	S. Guillermina Burillo Amezcua
Secretario	Prof.	Emilio Bucio Carrillo
1er Sup.	Prof.	Ernestina Cervera Flores
2do. Sup.	Prof.	Trinidad Martinez Castillo

Este trabajo se desarrollo en:

El laboratorio de Van De Gras del instituto de Fisica, UNAM.

El laboratorio de Macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Asesor del Tema

Emilio Bucio Carrillo
Dr. Emilio Bucio Carrillo.

Supervisor Técnico

Esbaide Adem Chahin
M en C Esbaide Adem Chahin.

Sustentante

Julio Guerrero Iñiguez
Julio Guerrero Iñiguez.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN 2

La presente tesis forma parte de un proyecto en colaboración entre las siguientes instituciones:

Laboratorio de Macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares; UNAM, Laboratorio Van De Graaff del Instituto de Física; UNAM y Ecole National Supérieure de Chimie Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, UPRESA CNRS Université des Sciences et Technologies de Lille.

Dedicatoria.

A mis padres y hermanos por su todo su apoyo.

Agradecimientos.

A mi asesor Dr. Emilio Bucio Carrillo (ICN) por todo el apoyo y atenciones recibidas, M en C. Esbaide Adem (IF), a la Dr. Guillermina Burillo Amescua (ICN), a Bertha Milla por su apoyo y molestias recibidas, M. en C. Rogelio Fragoso del CINVESTAV por AFM, Sr. Ham (ICN), Susana Castillo (ICN), José Rangel (ICN) del taller, Martín Cruz y Antonio Ramírez (ICN) de computo, Margarito Vázquez (IF).

A mis amigos: Alejandra, Luz del Carmen, Miriam Rocio, Thai, Rubén, Juan Carlos, Noel, Aurelio, Arturo, Eulalio Rodríguez (arqu), por todo su apoyo, comprensión y compañía durante la licenciatura.

A todas aquellas personas que por su visión, consejos y apoyo, han colaborado en el término de mis estudios de licenciatura.

INDICE

CAPITULO I

Introducción	5
--------------	---

CAPITULO II

Objetivos	8
-----------	---

CAPITULO III

Generalidades

3.1 N-Isopropilacrilamida	10
3.2 Polipropileno (PP)	11
3.3 Polímeros Inteligentes	11
3.3.1 Polímeros sensibles a un estímulo en superficies	12
3.3.2 Hidrogeles sensibles a un estímulo	13
3.3.3 Polímeros de respuesta a la temperatura	13
	14
3.4 Radiactividad	14
3.4.1 Rayos γ	14
3.4.2 Rayos β	15
	15
3.5 Métodos de injerto	15
3.5.1 Preirradiación Oxidativa	15
3.5.2 Irradiación Directa	18
	18
3.6 Técnicas de caracterización	
3.6.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	19
3.6.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	19
3.6.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	19
3.6.4 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	19
3.6.5 Difracción de Rayos X	20
3.6.6 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).	20
3.6.7 Angulo de Contacto.	20
3.6.8 Hinchamiento	21

CAPITULO IV

Desarrollo Experimental

4.1	Materiales	23
4.1.1	N-isopropilacrilamida	23
4.1.2	Polipropileno	23
4.2	Injerto por Método de Preirradiación Oxidativa.	23
4.3	Pruebas de hinchamiento	25
4.4	Caracterización	26

CAPITULO V

Resultados y Discusión

5.1	Injerto de N-Isopropilacrilamida en polipropileno	
5.1.1	Efecto de la concentración en el injerto	28
5.1.2	Efecto de la dosis en el injerto de N-IPAAm en Polipropileno.	29
5.1.3	Espesor del injerto N-IPAAm-g-PP	30
5.1.4	Efecto del tiempo de reacción en el injerto N-IPAAm-g-PP	31
5.2	Hinchamiento	
5.2.1	Tiempo optimo de hinchamiento máximo	32
5.2.2	Hinchamiento con relación al injerto.	33
5.2.3	Efecto de la Temperatura en el Hinchamiento	34
5.3	Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	
5.3.1	Espectro de Infrarrojo de N-IPAAm	35
5.3.2	Espectro de infrarrojo de Polipropileno Virgen.	36
5.3.3	Espectroscopia de Infrarrojo del Injerto N-IPAAm-g-Polipropileno, 168% injerto	37
5.3.4	Comparación de espectros infrarrojos.	38
5.4	Análisis Termogravimétrico (TGA)	
5.5	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	
5.5.1	Calorimetría Diferencial de Barrido del Polipropileno virgen (PP).	39
5.5.2	Calorimetría Diferencial de Barrido del injerto N-IPAAm-g-PP, 27 % injerto.	40
5.5.3	Calorimetría Diferencial de Barrido del injerto N-IPAAm-g-PP, 179% injerto.	41

5.5.4	Calorimetría Diferencial de Barrido del injerto N-IPAAm-g-PP, 450% injerto.	42
5.5.5	Calorimetría Diferencial de Barrido del injerto N-IPAAm-g-PP, 1098% injerto.	43
5.5.6	Comparación de diagramas DSC	44
5.6	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	
5.6.1	Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido de Polipropileno virgen.	45
5.6.2	Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido del injerto N-IPAAm-g-PP, 11% injerto.	46
5.6.3	Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido del injerto N-IPAAm-g-PP, 105% injerto.	47
5.7	Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)	48
5.8	Angulo de Contacto con Calentamiento.	
5.8.1	Efecto de la temperatura en el ángulo de Contacto.	49
5.8.2	Angulo de Contacto con respecto al injerto	50

CAPITULO VI

6.1	Conclusiones	52
	Bibliografía	54

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe un gran interés por obtener materiales poliméricos, tales como cristales líquidos, polímeros entrecruzados, materiales compuestos, copolímeros de injerto, así como la modificación de dichos materiales.

Recientemente ha cobrado una gran relevancia la modificación de polímeros en la superficie mediante métodos químicos y radiación ionizante: UV, electrones acelerados y rayos gamma. Esta modificación en la superficie se puede llevar a cabo mediante un foto iniciador o mediante radiación ionizante empleando un disolvente que penetre (hinche) solo en la superficie.

La modificación de superficies en materiales poliméricos es una técnica indispensable ya que mediante esta se puede obtener materiales con mejores propiedades mecánicas; así como funcionalización de polímeros con grupos de interés, biomoléculas e inmovilización de biomateriales.

La inmovilización por medio de membranas tiene numerosas aplicaciones, tales como control de drogas (liberación de un fármaco en el cuerpo humano), control de la fase estacionaria cromatográfica, producción de órganos artificiales, inmovilización de lípidos en membranas o sólidos vía covalente, en resumen tiene bastantes aplicaciones tanto industriales como biológicas.

Los hidrogeles se pueden dividir en dos grupos convencionales y sensibles a estímulos, tomando en cuenta su pH, carga eléctrica, temperatura, etc.(2) En los últimos años ha existido un creciente interés en los polímeros sensibles a la temperatura debido a que son candidatos potenciales para aplicaciones como sensores inteligentes, sistemas de separación y mecanismos de liberación de fármacos, biocatálisis entre otros (8,15).

Para obtener películas modificadas en la superficie o copolímeros de injerto, existen varios tipos de radiación: fotonica y radiación por medio de partículas. La radiación gamma es utilizada para estudios fundamentales y para irradiación a dosis bajas y de alta penetración. Irradiación por electrones se obtiene generalmente por medio de aceleradores, la penetración correspondiente es de solo unos milímetros. También podemos encontrar con rayos X, fotones, partículas alfa, etc (1).

Dentro de todos los métodos de irradiación, se consideran los siguientes por su disponibilidad: a) Irradiación Directa. En este método, se coloca una matriz polimérica que se desea injertar en una ampollita de vidrio, se agrega una concentración conocida de solución monómero disolvente, se elimina el oxígeno del sistema, se sella la ampollita al vacío y finalmente se irradia. Por este método algunas veces el porcentaje de homopolímero es mayor al del copolímero, en estos casos se agrega un inhibidor. b) Preirradiación Oxidativa: En este caso, la matriz polimérica se irradia previamente a una dosis e intensidad deseada, posteriormente se coloca la matriz en una ampollita de vidrio, la cual contiene una solución monómero-disolvente, en la cual se ha eliminado el oxígeno y es sellada

al vacío. Posteriormente se coloca la ampollita en un baño a temperatura controlada durante el tiempo de reacción seleccionado.

La utilización de radiación en materiales poliméricos abarca una amplia variedad de aplicaciones, dentro de las cuales se encuentran la biología, conductividad eléctrica, degradación por radiación, modelamiento de compuestos, radiólisis, etc (2).

La caracterización del material obtenido se llevará a cabo mediante las técnicas más comunes en macromoléculas: FTIR, TGA, DSC, SEM, Angulo de contacto, etc. La modificación de propiedades en la superficie es importante ya que se puede tener un control óptico (opacidad, color), mecánico (fricción), Físicoquímico (adsorción, permeabilidad), químico (reactividad, catálisis), biológico (biocompatibilidad, biodegradabilidad). La funcionalización de polímeros es importante en intercambio iónico, separación, catálisis, conducción eléctrica, etc.

CAPITULO II
OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo de esta tesis es realizar la síntesis de nuevos materiales que presenten temperatura crítica de solución o "Low Critical Solution Temperature" (LCST) y obtener el injerto del copolímero con respuesta a un estímulo en una matriz polimérica

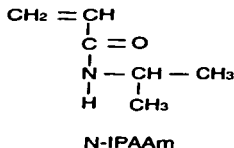
En este caso el injerto de N-isopropilacrilamida por medio de radiación ionizante en polipropileno, determinando las condiciones óptimas para realizar la síntesis de este.

- Modificación superficial del polipropileno empleando radiación de electrones acelerados.
- Modificación superficial mediante la síntesis del copolímero de injerto N-Isopropilacrilamida – g – Polipropileno, en la cual se considera la cinética de injerto, disolvente, dosis e intensidad de radiación, concentración de monómero, temperatura y tiempo de reacción.
- Obtenido el injerto se caracterizará mediante las técnicas: Espectroscopía de Infrarrojo con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Angulo de contacto.
- Estudiar la absorción (hinchamiento) de las películas modificadas
- Determinar la temperatura crítica de solución del injerto.

CAPITULO III
GENERALIDADES

GENERALIDADES

3.1 N – Isopropilacrilamida



Los sistemas poliméricos de respuesta térmica basados en N-isopropilacrilamida son utilizados actualmente para el control de liberación de fármacos, los cuales incluyen copolímeros, co-monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos o ambos, redes conectadas o semi-interconectadas, injertos, y conjugados de poli N-IPAAm con otras moléculas.

Las propiedades únicas de la N-IPAAm son el resultado de los cambios moleculares en contacto con el agua. A medida que se aumenta la temperatura al sistema, arriba de la temperatura de solución crítica (LCST), las cadenas poliméricas pasan de estar solvatadas a colapsarse. Esta transición se atribuye a la dependencia de la temperatura de las uniones con el hidrógeno y las interacciones hidrofóbicas entre segmentos del polímeros y las moléculas de agua.

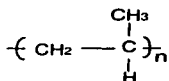
La permeabilidad de solventes de bajo peso molecular a lo largo de injerto, no se ven afectados por los cambios de temperatura, excepto por la notable disminución de permeación cerca de la temperatura de transición 32- 35 °C (7, 8). A temperaturas menores las cadenas poliméricas se mantiene abiertas lo cual permiten la permeación. A medida que la temperatura se acerca a la temperatura de solución crítica, las cadenas poliméricas comienzan a colapsarse, impidiendo la permeación. Al aumentar la temperatura mas allá de la la temperatura de solución crítica las cadenas poliméricas colapsadas, nuevamente se abren lo suficiente para permitir una permeación parcial.

El mecanismo principal de la difusión de soluto en agua dentro de la fase gel se basa en la teoría de volumen libre, por la cual la difusión del soluto en los hidrogeles se puede controlar ajustando el contenido de agua.

Otra ventaja de utilizar hidrogeles de N-IPAAm es su propiedad única de hinchamiento para el control de carga de fármacos.

Cargas acuosas de fármacos en los hidrogeles a baja temperatura, resultan ventajoso sobre sistemas convencionales de hidrogeles, donde solventes orgánicos o una mezcla de solvente orgánico y agua, es utilizado para los procesos de carga (7).

3.2 Polipropileno



Polipropileno

Es utilizado en moldeados por inyección, partes automotrices, herramientas en general, etc. Una gran parte de su producción se utiliza para la elaboración de fibras sintéticas.

3.3 Polímeros Inteligentes.

Se define como polímeros inteligentes a aquellos polímeros que responden a cambios de sus propiedades debido a estímulos que pueden ser físicos o químicos. Estos polímeros pueden encontrarse en diferentes formas ya sean en solución, superficies, e incluso en sólidos. Se pueden realizar combinaciones acuosas de polímeros inteligentes con biomoléculas, y a una gran familia de polímeros que responden a diferentes estímulos.

El término "polímeros inteligentes", se refiere a sistemas poliméricos solubles, recubierto, polímeros entrecruzados, los cuales presentan cambios físicos o químicos con respecto a estímulos físicos o químicos. A pesar de que el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea pueden caer dentro de esta definición, el interés sobre estos polímeros inteligentes recae en sistemas acuosos, en interfases e hidrogeles. Los polímeros inteligentes son también llamados "estímulo- responsivos" o "medio sensitivos" (4). La figura 3 muestra el efecto de los estímulos en los polímeros "inteligentes".

Se han estudiado diferentes estímulos dentro los cuales los más comunes son:

Estímulos Físicos
Temperatura
Radiación UV, visible
Campos magnéticos

Esfuerzo físico
Disolventes

Estímulos Químicos
PH
Sales iones específicos
Agentes Químicos

Agentes Bioquímicos



Figura 3. Ejemplos de polímeros "inteligentes" en solución, en superficies y como hidrogeles

3.3.1 Polímeros Sensibles a un Estímulo en Superficies.

Polímeros sensibles a un estímulo pueden ser injertados químicamente o adsorbidos físicamente dentro de un polímero sólido base, con ello se puede modificar rápidamente el espesor de películas poliméricas, ángulo de contacto, o cambios en la superficie debido a pequeños estímulos como pueden ser: cambio en la temperatura de solución, pH, concentración iónica específica (4).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3.2 Hidrogeles Sensibles a un Estimulo.

Los trabajos más extensos que se han realizado en polímeros "inteligentes", han sido llevados a cabo sobre hidrogeles estímulo-responsivos, particularmente basados en monómeros sensibles al pH y a la temperatura. La liberación de fármacos ha sido uno de las áreas de aplicación más extensamente estudiadas para la utilización de hidrogeles estímulo responsivos (4).

3.3.3 Polímeros de respuesta a la temperatura.

Los polímeros que responden al estímulo de cambios de temperatura han sido estudiados ampliamente en los últimos años. Existen muchos polímeros que presentan una temperatura de solución crítica en soluciones acuosas. Una propiedad la cual es común en estos polímeros solubles-insolubles en agua es que existe un balance entre grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. El efecto principal de una separación de fases inducida por la temperatura es debido a la liberación de las uniones hidrofóbicas con el agua. Este mecanismo de precipitación es similar a la adsorción física de un polímero soluble con temperatura de solución crítica en un sustrato de polímero sólido. Si la cantidad de uniones hidrofílicas se incrementa o decrece, esto influye en el aumento o disminución en la temperatura de solución crítica, y tiene un efecto similar en la tendencia de adsorción física en un sustrato de polímero sólido (4). La figura 4 muestra el comportamiento de polímeros termo-responsivos en diferentes sistemas en solución.

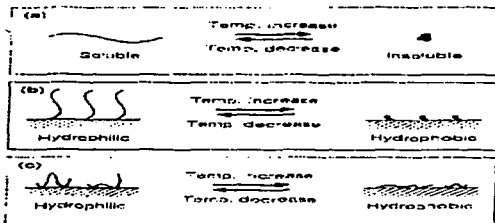


Figura 4. Ejemplo de polímeros termo-responsivos en: a) solución b) y c) en superficies.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.4 Radiactividad

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de 4 especies principalmente: neutrones, partículas α , partículas β , y rayos γ .

3.4.1 Los rayos γ

Son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Los rayos γ , al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos γ son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Los rayos γ son a menudo llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer (3). La fuente de radiación más común para la emisión de rayos gamma, son los radioisótopos destacando ^{60}Co y ^{137}Cs .

3.4.2 Las partículas β

Son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón o sea aproximadamente 1/1836 de aquella del protón y 1/1834 de aquella del neutrón) y presentan carga negativa o positiva. Las partículas β^- o negaron es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta 1 unidad su carga positiva, al transformar neutrón en protón. Por tanto, el número atómico aumenta 1 unidad, el átomo se convierte en el elemento situado 1 lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece sensiblemente el mismo. La partícula β^+ o positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y un a partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece 1 unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda en la tabla periódica (3). Para la emisión de partículas β , se utilizan aceleradores de electrones.

3.5 Métodos de injerto

Un copolímero de injerto es una macromolécula en la cual diferentes segmentos se encuentran unidos por medio de uniones covalentes, y se encuentran relacionados con copolímeros en bloque, los cuales mantiene una estructura lineal. El término copolímero de injerto esta referido a un material polimérico comúnmente preparado en la superficie del material por medios físicos o químicos en donde se realizará el injerto (6).

3.5.1 Preirradiación Oxidativa

Debido al rápido desarrollo de los aceleradores de electrones, la utilización comercial y el interés por su utilización ha crecido enormemente, principalmente debido a los requerimientos de energía, pasando de MeV a unos cuantos KeV, además la intensidad del haz se ha incrementado para acelerar el proceso.(17).

Electrones: Los electrones de alta energía 1MeV, son producidos en un acelerador de electrones o un emisor de núcleos beta, interactúan con los orbitales electrónicos del material a su paso. Si la transferencia de energía en una sola colisión es lo suficientemente grande dará como resultado una ionización.

La colisión producirá una excitación del átomo o molécula y el subsecuente decaimiento da como resultado luminiscencia o calor. Una especie súper excitada puede llegar a desintegrarse dando como resultado iones, usualmente electrones y su contraparte positiva, o también un par de radicales. El electrón original continuara su trayectoria con algunas desviaciones y reducción de energía (energía y momento se conservaran) permitiendo algunas otras interacciones.

Los electrones producidos durante las primeras y subsecuentes colisiones, pueden resultar de tal energía que pueden causar una ionización posterior y excitación hasta alcanzar un nivel de subionización y subexcitación, los cuales son característicos del material. Finalmente, disminuirán las interacciones rotacionales y vibratoriales alcanzando energía térmica (2, 3).

Este método consiste en que primero se irradia la película a injertar en presencia de aire para lograr la formación de peróxidos y/o de hidroperóxidos. La figura 1 muestra la ruta cinética a lo largo de la reacción por este método. Una vez irradiada la película, se introduce dentro de una ampollita a la cual se le adicionara una solución de monómero-disolvente. La ampollita con la película y la solución monómero-disolvente, se le extrae el oxígeno presente y es sellada. Para iniciar la polimerización, se introduce la ampollita a un baño de calentamiento, la cual permite iniciar la polimerización del monómero y el injerto del mismo en la película. Las condiciones de polimerización e injerto por este método se pueden elegir, dentro de las cuales se encuentran: dosis de

preirradiación, concentración de monómero, temperatura de reacción, tiempo de reacción, etc.

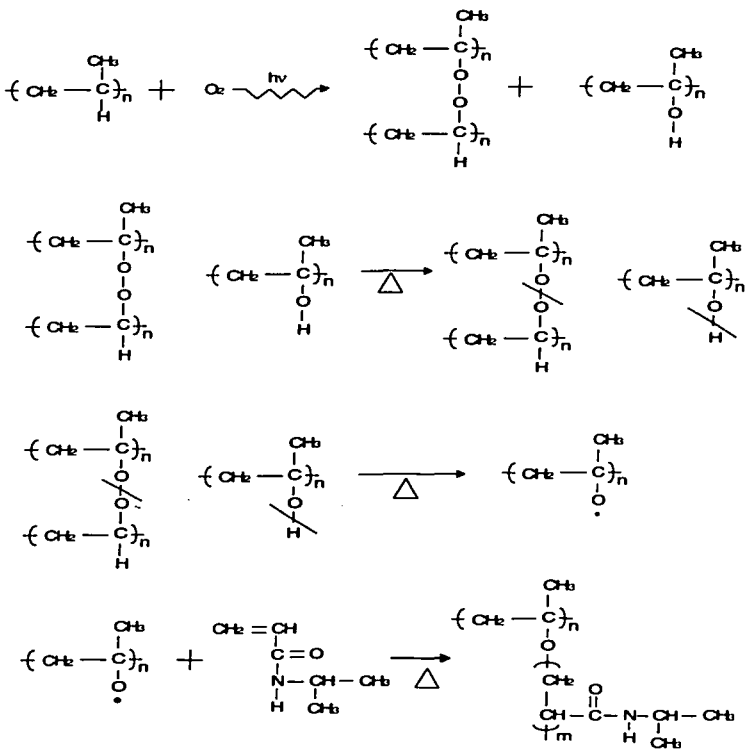


Figura 5. Ruta cinética de reacción por el método de preirradiación oxidativa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.5.2 Injerto por el método de Irradiación Directa.

Los rayos gamma emitidos durante la descomposición de un núcleo inestable como Cobalto-60 (dos fotones por desintegración: (1.17 y 1.33 MeV) puede interactuar con los orbitales electrónicos del material por la interacción Compton, produciendo una ionización. La energía de los electrones resultantes, constituye un continuo con una energía promedio aproximadamente la mitad del fotón reaccionante (0,580 keV de radiación gamma para Cobalto-60).

El fotón degradado alcanza el balance energético y prosigue con otras interacciones (en su mayoría interacciones Compton), en cuanto alcanza un nivel de energía de 50 keV, los procesos de transferencia de energía predominante es el fotoeléctrico donde toda la energía del fotón es transferida a los electrones resultantes.

Las reacciones químicas con electrones o con fotones de alta energía son idénticas. La diferencia principal radica en el exterior del material, en donde un material irradiado con electrones de 1MeV penetra solo unos milímetros en la superficie del polímero, mientras que la radiación gamma es absorbida exponencialmente dentro del interior del material (2, 3).

El método utilizando radiación gamma consiste en poner en contacto una película del material en que se realizara el injerto, en presencia de una solución monómero-disolvente dentro de una ampollita. Para que el proceso de injerto de inicio es necesario que el sistema se encuentre libre de oxígeno. La ruta cinética por este método se muestra en la figura 6. Las condiciones para realizar el injerto por el método de irradiación directa pueden variar, dentro de las cuales se encuentran: Concentración del monómero, dosis de radiación e intensidad de radiación, etc.

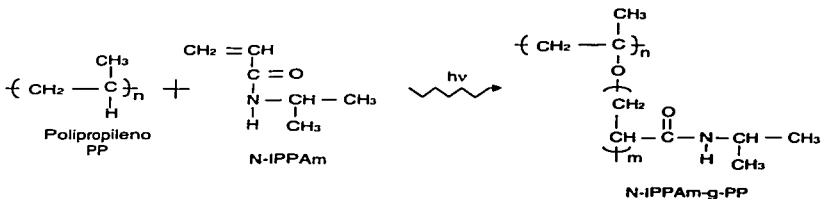


Figura 6. Ruta cinética de reacción por el método de irradiación directa.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

3.6 Técnicas de caracterización.

3.6.1 Espectroscopia Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una excelente técnica para la identificación de materiales orgánicos, incluyendo pinturas, resinas, plásticos, adhesivos, etc sin importar que sea una compuesto simple o la mezcla de varios polímeros. Cada material provee un único espectro infrarrojo y con esta propiedad permite identificar cada uno de los materiales. Esta teoría se basa en la absorción de luz infrarroja por las moléculas, establece que cuando éstas son expuestas a luz infrarroja, la energía absorbida se transforma en movimientos de vibración y/o rotación en los enlaces en equilibrio de la molécula, cuya frecuencia de vibración es sensible o similar a la frecuencia de las ondas de luz infrarroja. La radiación infrarroja dentro del espectro electromagnético está situado en longitudes de onda que van de 2.5×10^{-4} a 5×10^{-5} .

3.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En este método, una muestra y el material de referencia se someten a una temperatura cuya variación está determinadas, donde cualquier transición de la muestra resulta en un desprendimiento o absorción de energía (fusión, transición cristalina, reacción química, etc.), presentándose una correspondiente temperatura de dicha muestra con respecto a la de referencia. La diferencia de temperaturas graficada en función de la temperatura programada, a la que esta siendo sometida todo el sistema, indica la temperatura a la que se verifica una transición y si esta es endotérmica o exotérmica. Estas características en cualquier sustancia sirve como medio de identificación cualitativa de la misma.

3.6.3 Termogravimetría (TGA)

Técnica la cual proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso con respecto al tiempo o a la temperatura debido a deshidrataciones o descomposiciones. Las variaciones de peso son resultados de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas, que producen el desprendimiento de materiales volátiles o la formación de productos de reacción más pesados. Para el análisis se obtiene una grafica de % de perdida de peso en función de la temperatura de descomposición de la muestra.

3.6.4 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido es una de las técnicas analíticas más ampliamente utilizadas. Esta técnica utilizada junto con análisis de rayos X, es

considerada una aproximación rápida, poco costosa y básicamente no destructiva para el análisis de superficies.

3.6.5 Difracción de Rayos X

La espectroscopia de rayos X es de las técnicas analíticas más utilizadas para el análisis de superficies, donde la superficie a analizar es irradiada con fotones de rayos X.

Método consistente en la difracción de los rayos X, el cual depende de la característica ondulatoria de los rayos X y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal.

3.6.6 Angulo de Contacto

Debido a las propiedades de respuesta a la temperatura de N-isopropilacrilamida, que es utilizada en muchas aplicaciones, incluyendo la liberación de fármacos, utilizan el fenómeno de hidratación / deshidratación que se ve afectado por la temperatura.

Este método determina las propiedades hidrofílicas / hidrofóbicas de la superficie con respecto al agua, así como su modulación con respecto a la temperatura (11).

De acuerdo al método empleado de la medición, existen dos tipos de ángulo de contacto, estático y dinámico; las técnicas para medir el ángulo de contacto en sólidos no porosos son goniometría y tensiometría. La técnica de goniometría implica la observación de una gota del líquido en las superficie del sólido. La técnica de tensiometría implica medir las fuerzas de interacción superficial cuando un sólido entra en contacto con un líquido.

3.6.7 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica es una de las tantas técnicas de exploración utilizadas para investigar los cambios en la morfología de materiales. El microscopio trabaja midiendo propiedades locales del material tales como: altura del relieve, absorción óptica, magnetismo, etc. utilizando una punta o sonda colocada muy cerca de la muestra. La separación de la punta (relacionado con la resolución) hace posible la medición de las propiedades en pequeñas áreas. A diferencia de los microscopios tradicionales, este tipo de microscopio no utiliza lentes, por lo que el tamaño de la punta o sonda tiene un efecto similar al efecto de difracción limitando la resolución de las imágenes (12).

3.6.8 Hinchamiento

El sistema N-IPAAm injertado en polipropileno es un solo sistema formado por dos polímeros (copolímero) es decir dos segmentos diferentes, que difieren un sistema interpenetrado, el cual consiste en que cada segmento comparte una misma región en el espacio, es decir el volumen total de una muestra (6). El copolímero puede llegar a tener características de ambos componentes, para proporcionar propiedades únicas con aplicaciones variadas.

El comportamiento de hinchamiento es una propiedad fundamental de las redes poliméricas (geles). En un copolímero de dos componentes en estado hinchado produce una amplia variedad de interacciones entre cada uno de los segmentos y el disolvente, consecuentemente un comportamiento de hinchamiento particular en la interacción de un disolvente y de la mezcla de varios (5).

Debido a que la N-IPAAm, presenta una fase transición en la temperatura de solución crítica (LCST), que por debajo de ella, las cadenas poliméricas permiten la permeación; mientras que por encima de la temperatura de solución crítica, las cadenas se colapsan y se agregan abruptamente provocando que el hidrogel se encoja dramáticamente. Este proceso de hinchamiento es utilizado para muchas aplicaciones: portación de genes, switches on-off, absorbentes reciclables, inmovilizadores de enzimas, etc(9).

CAPITULO IV
DESARROLLO
EXPERIMENTAL

Desarrollo Experimental

El método utilizado para la realización del injerto es el de preirradiación oxidativa empleando electrones en presencia de aire.

4.1 Materiales

4.1.1 N-Isopropilacrilamida (N-IPAAm).

El monómero N-Isopropilacrilamida utilizado es de Aldrich, que presenta un 97% de pureza. Para la realización de las pruebas el monómero fue purificado por recristalización, utilizando una solución 50/50 en volumen de Hexano/Tolueno.

4.1.2 Polipropileno

El polipropileno utilizado tiene un espesor de 0.06 mm. Para su tratamiento se utilizan películas de 1 cm de ancho por 2.5 cm de largo. La purificación de las películas se realiza con metanol agitando magnéticamente, secándose a vacío para retirar el disolvente utilizado para la purificación de las mismas.

4.2 Injerto por el método de preirradiación oxidativa.

- 1) Las películas de polipropileno del tamaño adecuado son purificadas con metanol y secadas al vacío para eliminar los residuos de disolvente y humedad.
- 2) Una vez purificadas las películas, se irradian con electrones en presencia de aire a una dosis constante. La irradiación produce en la superficie de la película peróxidos e hidroperóxidos.
- 3) Una vez irradiada, se pesa la película y es colocada en una ampolla de vidrio (pyrex).
- 4) Lista la ampolla, se le adiciona una solución de monómero / disolvente (acetona) de una concentración conocida, procurando que la solución cubra completamente la película.
- 5) Se desgasifica la ampolla (Figura 7) hasta quedar libre de oxígeno y es sellada al vacío .
- 6) La ampolla es colocada en un baño a temperatura controlada a una temperatura y tiempo determinados, para producir radicales libres a partir de los peróxidos e hidroperóxidos formados por la radiación (Figura 8).

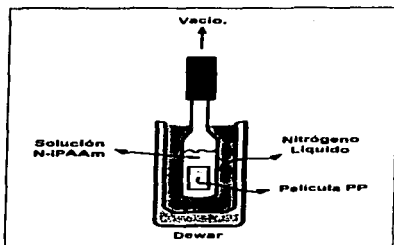


Figura 7. Sistema de vacío.
temperatura



Figura 8. Baño de agua con
controlada.

7) Pasado el tiempo de reacción, se abre la ampolleta, se extrae el homopolímero formado con agua de la película con el injerto, utilizando agitación magnética por un periodo de 2 horas para eliminar los residuos de monómero y disolvente en la película.

8) La película extraída se seca al vacío para retirar los residuos de agua, y poder realizar el cálculo del porcentaje de injerto, empleando la siguiente formula:

$$\% \text{Injerto} = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

donde W_f = peso final, W_i = peso inicial

9) Se procede a caracterizar las películas injertadas, mediante IR, DSC, AFM, SEM, Angulo de Contacto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3 Pruebas de hinchamiento

Para la realización de las pruebas de hinchamiento, se utilizo agua como medio debido a que las propiedades referidas al material se realizan en medios acuosos.

- 1) Se pesa la película con el injerto.
- 2) La película es colocada en agua sin agitación a temperatura controlada 20 °C durante intervalos que van desde 15 minutos hasta 24 horas, esto es para determinar el tiempo que la película alcanza el máximo hinchamiento. El tiempo estimado de hinchamiento máximo se alcanza alrededor de las 2 horas.
- 3) Sacar la película del agua, cuando esta cumpla con el tiempo requerido para el hinchamiento máximo (2h), secarla rápidamente con papel absorbente y pesarla.
- 4) Obtener el porcentaje de hinchamiento por medio de la formula:

$$\%Hinchamiento = \frac{Wf - Wi}{Wi} \times 100$$

donde Wf = peso final y Wi = peso inicial (10)

- 5) Repetir los pasos anteriores en caso de requerir más tiempo o utilizar diferentes temperaturas.

NOTA: Al momento de sacar las películas del agua, el secado y pesado debe realizarse rápidamente porque debido a las dimensiones del material, las cantidades de agua son mínimas y cualquier cambio de temperatura afecta las mediciones.

4.4 Caracterización

La caracterización se llevo a cabo por medio de las siguientes técnicas.

- 1) FTIR.** Se utilizó un Espectrofotómetro de infrarrojo con Transformada de Fourier Perkin-Elmer 1600 Series acoplado a un 7475^a Plotter Hewlett Packard, utilizando una celda de Reflexión Total Atenuada (ATR) Perkin-Elmer. La caracterización se realizó en el instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.
- 2) Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).** El calorímetro empleado en el análisis es un Texas Instruments. La caracterización, se llevo a cabo en el Instituto de Ciencias Nucleares; UNAM.
- 3) Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).** La caracterización se llevo a cabo con un microscopio Jeol JSM-5200, ubicado en el Instituto de Física; UNAM.
- 4) Angulo de Contacto con Calentamiento.** La caracterización se realizo en la Universidad de Nuevo Mexico, Albuquerque, Nuevo Mexico, utilizando un medidor de ángulo de contacto Rame-Hart modelo 100.
- 5) Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).** El microscopio utilizado es Scientific Park Instruments, modelo Autoprobe con scanner de 10 μm (contact mode) localizado en el Politécnico Nacional

CAPITULO V
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

5.1 Injerto de N-Isopropilacrilamida en Polipropileno

5.1.1 Efecto de la concentración en el injerto.

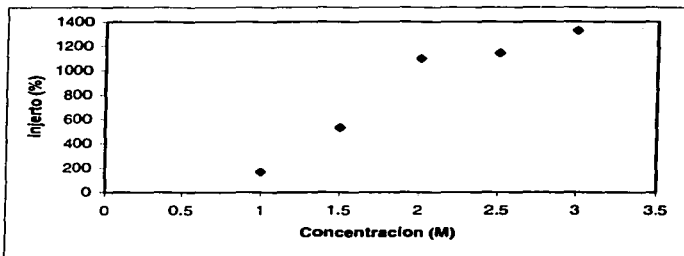


Figura 9. El aumento en la concentración del monómero en solución permite obtener injertos más altos.

La grafica Injerto en función de la concentración de solución monómero-disolvente (Figura 9), nos muestra que a una mayor concentración de monómero, el injerto del homopolímero N-IPAAm aumenta. El injerto aumenta con a la concentración del monómero debido a que se favorece la probabilidad de interacción del macro-radical con el monómero sin reaccionar, produciendo con esto un mayor injerto. En la figura 11 se utilizaron diferentes concentraciones, pero se utiliza una concentración de 1M, debido a concentraciones mayores, se dificulta la experimentación, esto es porque se requiere una cantidad considerable de N-IPAAm, además de que resulta difícil mantener la concentración adecuada debido a que el disolvente se evapora desperdiciando gran cantidad de monómero.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.1.2 Efecto de la dosis en el injerto de N-IPAAm en Polipropileno.

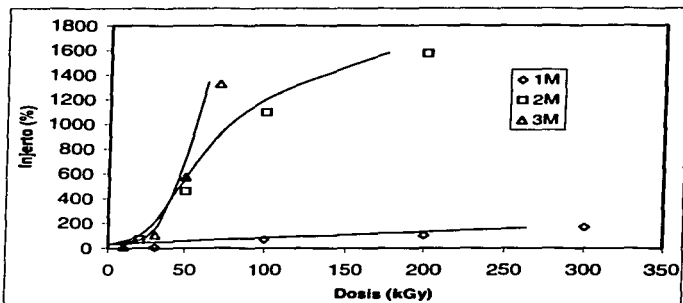


Figura 10. La grafica muestra el efecto de la dosis en el injerto considerando diferentes concentraciones de monómero en solución. T = 50 °C, t = 20 h.

La gráfica de porcentaje de injerto en función de la dosis, nos indica que a una mayor dosis de irradiación en la película de Polipropileno, se produce un mayor porcentaje de injerto; además la grafica muestra que existe una relación entre la concentración de la solución monómero en el sistema, indicando que al aumentar la concentración se pueden utilizar dosis más bajas. La utilización de dosis altas por el método de preirradiación produce gran cantidad radicales libres, los cuales se recombinan entre si, lo cual ya no permite incrementar más el porcentaje de injerto en la película.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.1.3 Efecto del tiempo de reacción en el injerto N-IPAAm-g-PP

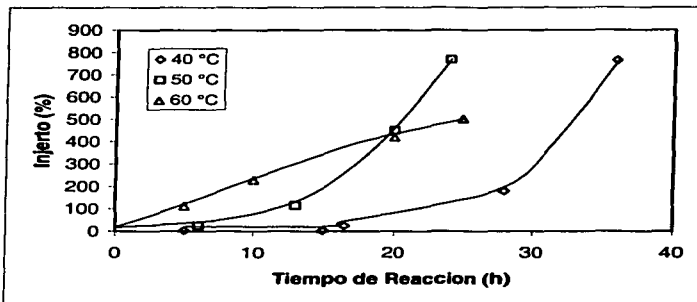


Figura 11. La gráfica muestra el efecto del tiempo de reacción para obtener el injerto N-IPAAm-g-PP a diferentes temperaturas. Condiciones: 1M, D = 300 kGy

La grafica de porcentaje de injerto en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas a una misma dosis, muestra que al aumentar la temperatura, el porcentaje de injerto aumenta, llevándose a cabo un injerto mayor en un tiempo menor, sin embargo, se presenta un traslape de curvas, la cual se explica que a mayor temperatura, los radicales, se combinan rápidamente entre si disminuyendo de esta forma ligeramente el % de injerto, por lo que una temperatura ideal para la realización de los injertos es de 50 °C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.1.4 Espesor de injerto del injerto N-IPAAm-g-PP

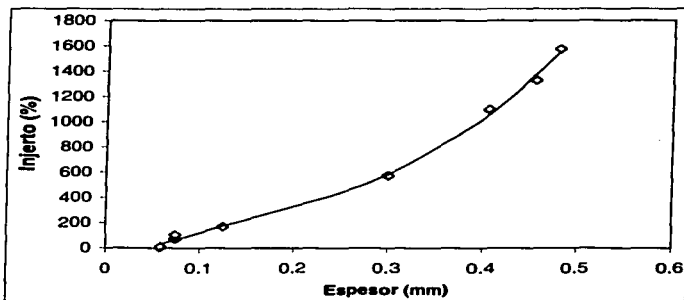


Figura 12. La grafica muestra el incremento del espesor de las películas debido al aumento del injerto

La Figura 12 muestra el porcentaje de injerto en función del espesor el cual aumenta a un mayor porcentaje de injerto. El espesor de las películas es un promedio debido a que el injerto no es uniforme en la superficie.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2 Hinchamiento

5.2.1 Tiempo optimo de hinchamiento máximo

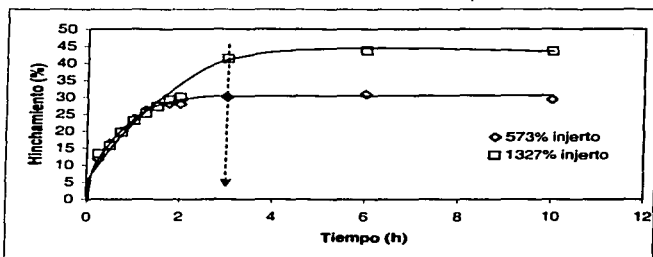


Figura 13. El tiempo optimo de hinchamiento determinado es de 3 horas, en el punto donde el porcentaje de hinchamiento se hace constante.

De acuerdo a la gráfica de porcentaje en función del tiempo, muestra que a un tiempo de 3 horas, el porcentaje de hinchamiento se vuelve constante. Las condiciones para la determinación del tiempo se realizó a una temperatura constante de 20 °C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2.2 Hinchamiento con respecto al injerto.

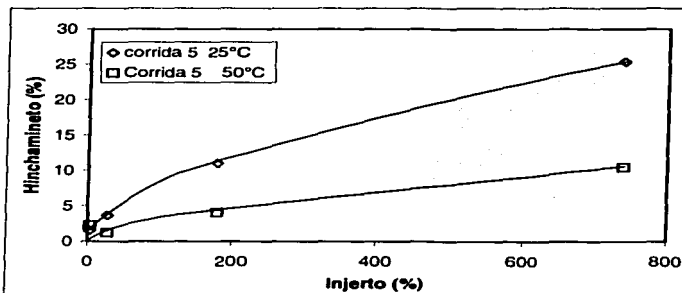


Figura 14. Un mayor porcentaje de injerto permite al sistema retener una mayor cantidad de disolvente, pero se ve afectada esta propiedad de hinchamiento debido a cambios en la temperatura.

La grafica de porcentaje de hinchamiento en función del porcentaje de Injerto, muestra que a un mayor porcentaje de injerto, el porcentaje de hinchamiento aumenta, sin embargo presenta un comportamiento particular debido a la naturaleza del homopolímero N-IPAAM, esto es que el porcentaje de hinchamiento es mayor a 25 °C con respecto a la misma muestra a 50 °C. Esta grafica nos indica que existe un fenómeno de respuesta con respecto a la temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2.3 Efecto de la temperatura en el hinchamiento

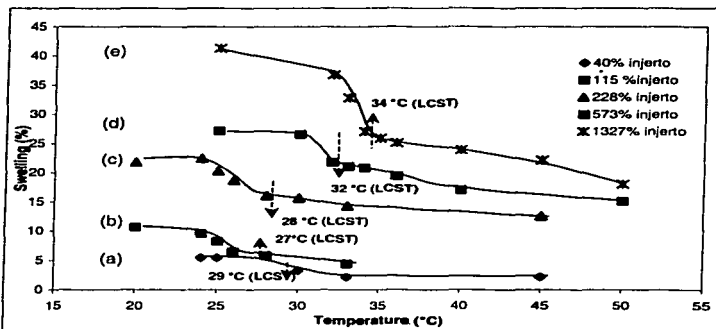


Figura 15. El aumento en la temperatura afecta el porcentaje de hinchamiento sin importar el porcentaje de injerto de las muestras; la temperatura donde ocurre esta transición se conoce como Temperatura Crítica de Solución (LCST).

Para conocer el comportamiento del sistema con respecto a la temperatura, se realizó la gráfica de porcentaje de hinchamiento en función a la temperatura, en la cual se puede observar que a al aumentar la temperatura, el porcentaje de hinchamiento disminuye., sin embargo la temperatura de solución crítica varía con respecto al hinchamiento, incrementando el valor de la temperatura crítica de solución. El valor estimado para este sistema, se encuentra entre 28 y 32 °C

TESIS CON
FALLA DE CALIDAD

5.3 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

5.3.1 Espectro de infrarrojo de Polipropileno Virgen.

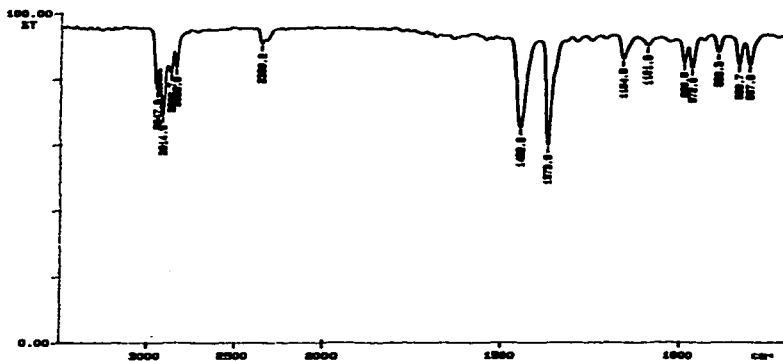
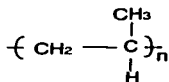


Figura 16. Espectro infrarrojo de polipropileno virgen.



Polipropileno

El espectro de infrarrojo de polipropileno presenta las señales a las longitudes de onda principales, 2914cm^{-1} , 1453.8cm^{-1} , 1375.5cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de metil (CH_3) y metilenos (CH_2).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3.2 Espectro de infrarrojo de N-IPPAm

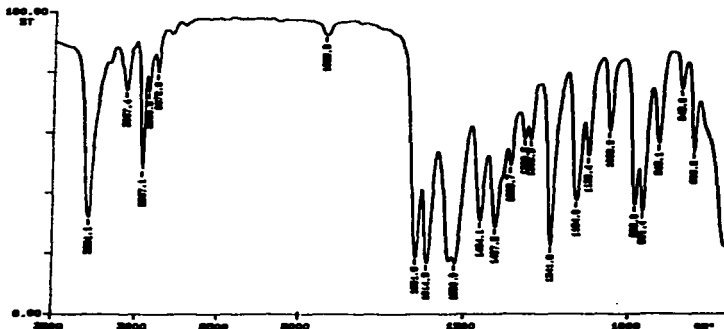
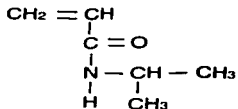


Figura 17. Espectro infrarrojo de N-isopropilacrilamida.



N-IPPAm

Las longitudes de onda características a N-IPAAm (Fig. 13) corresponden a 3281 cm^{-1} corresponde a vibraciones de NH, las longitudes de onda en 2967 cm^{-1} y 1454.1 cm^{-1} para el grupo CH_3 y la longitud de onda en 1651.6 cm^{-1} corresponde al grupo $\text{C}=\text{O}$.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

5.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo del Injerto N-IPAAm-g-Polipropileno, 168% injerto.

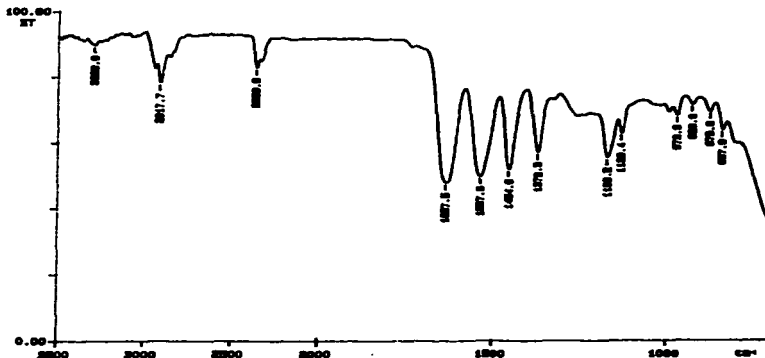
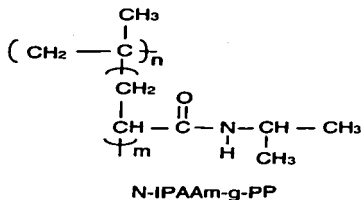


Figura 18. Espectro Infrarrojo del injerto N-IPAAm-g-PP, 168% injerto.



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Los señales más significativos que aparecen en el espectro del N-IPAAm-g-PP (Fig. 14) con un injerto de 168% se encuentran en las longitudes de onda de 3288cm^{-1} perteneciente al grupo NH; las longitudes de onda 2947cm^{-1} , 1454cm^{-1} y 1372cm^{-1} pertenecen a los grupos CH_3 y CH_2 , finalmente la longitud de onda de 1637cm^{-1} pertenece al grupo C=O.

5.3.4 Comparación de espectros infrarrojo.

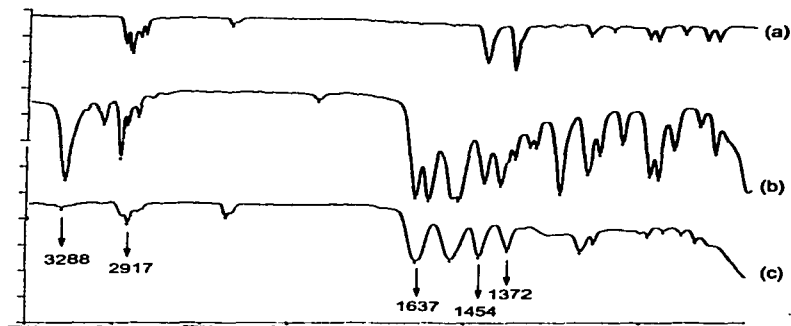


Figura 19. Espectros infrarrojos de a) polipropileno virgen, b) N-IPAAm, c) N-IPAAm-g-PP con 168% de injerto.

Los espectros mostrados muestran las señales más sobresalientes de cada muestra. a) Polipropileno Virgen b) N-IPAAm, c) N-IPAAm-g-PP con un injerto de 168%. Las longitudes de onda corresponden: 3288cm^{-1} al grupo NH; 2917cm^{-1} perteneciente a la N-IPAAm, 1454cm^{-1} y 1372cm^{-1} pertenecen a los grupos CH_3 y CH_2 presentes en el polipropileno así como en la N-IPAAm; 1637cm^{-1} pertenece grupo C=O que forma parte de la N-IPAAm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

5.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido del Polipropileno virgen (PP).

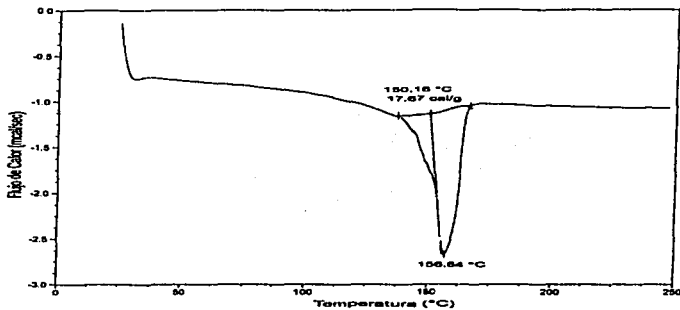


Figura 20. DSC de polipropileno virgen

La muestra de polipropileno virgen presenta un punto de fusión de 156.84 °C (Figura 20), en un segundo calentamiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido del injerto N-IPAAm-g-PP, 27% injerto.

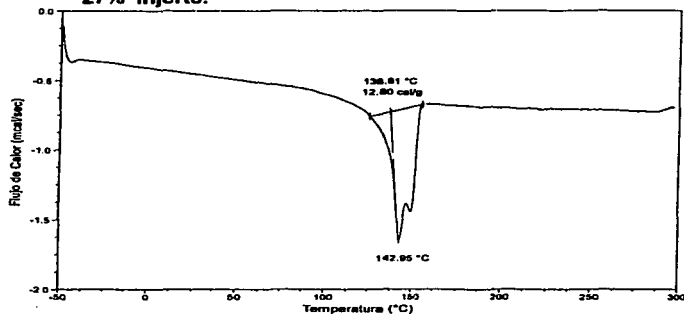


Figura 21. DSC de N-IPAAm-g-PP con 27% de injerto.

El injerto de N-IPAAm-g-PP del 27%, presenta un corrimiento en la temperatura de fusión de 13.89 °C (Figura 21) en un segundo calentamiento, con respecto al DSC del Polipropileno virgen (156.84 °C, en segundo calentamiento) mostrado en la Figura 20.

5.5.3 Calorimetría Diferencial de Barrido del injerto N-IPAAm-g-PP, 179% injerto.

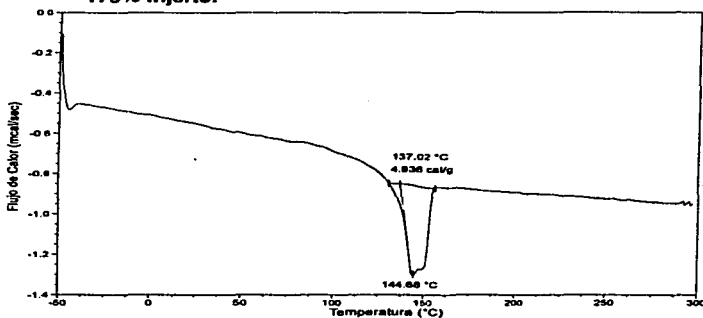


Figura 22. DSC de N-IPAAm-g-PP con 179% de injerto.

El injerto de N-IPAAm-g-PP del 179%, tiene un punto de fusión de 144.68 °C (Fig 22) en un segundo calentamiento, donde presenta un corrimiento en la temperatura de fusión de 12.16 °C con respecto al DSC del Polipropileno virgen (156.84 °C, en un segundo calentamiento) mostrado en la Figura 20.

5.5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido del injerto N-IPAAm-g-PP, 450% Injerto.

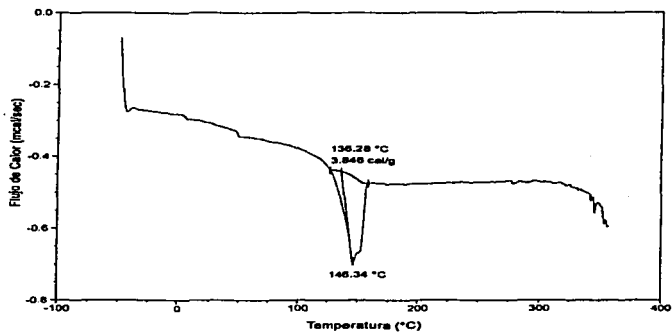


Figura 23. DSC de N-IPAAm-g-PP con 450% de injerto.

El injerto de N-IPAAm-g-PP del 450%, tiene un punto de fusión de 146.34 °C (Figure 23) en un segundo calentamiento, presenta un corrimiento en la temperatura de fusión de 10.5 °C con respecto al DSC del Polipropileno virgen (156.84 °C, en un segundo calentamiento) mostrado en la figura 20.

5.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido del Injerto N-IPAAm-g-PP, 1098% injerto.

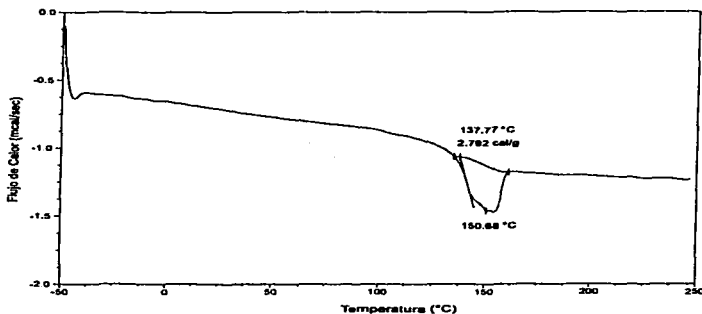


Figura 24. DSC de N-IPAAm-g-PP con 1098% de injerto.

El injerto de N-IPAAm-g-PP del 1098%, tiene un punto de fusión de 150.68 °C (Fig 24) presenta un corrimiento en la temperatura de fusión de 6.16 °C con respecto al DSC del Polipropileno virgen (156.84 °C, en un segundo calentamiento) mostrado en la Figura 20.

5.5.6 Comparación de diagramas DSC a diferentes injertos

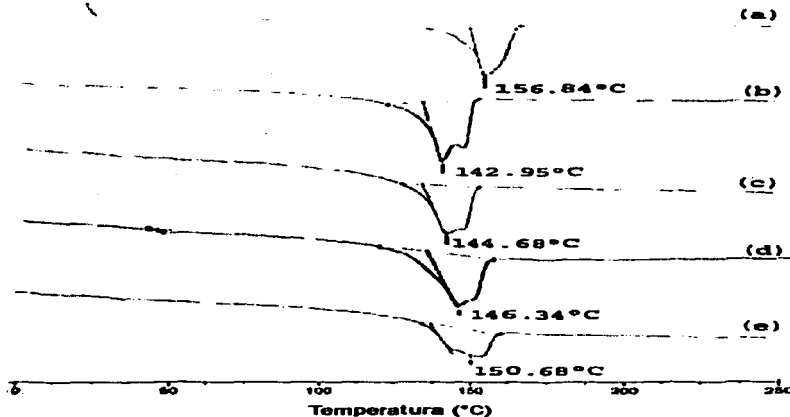


Figura 25. Las graficas de DSC, muestran un corrimiento en la temperatura de fusión, que disminuye cuando el porcentaje de injerto en las muestras aumenta: a) Polipropileno virgen b) N-IPAAm-g-PP 27% injerto, c) N-IPAAm-g-PP 179% injerto, d) N-IPAAm-g-PP 450% injerto, e) N-IPAAm-g-PP 1098% injerto.

La calorimetría diferencial de barrido de los injertos de N-IPAAm-g-PP presentan un corrimiento en la temperatura que disminuye al aumentar el porcentaje de injerto. a) Polipropileno virgen b) N-IPAAm-g-PP, 27% injerto c) N-IPAAm-g-PP, 179% injerto d) N-IPAAm-g-PP, 450% injerto e) N-IPAAm-g-PP, 1098% injerto.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

5.6 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

5.6.1 Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido de Polipropileno virgen.

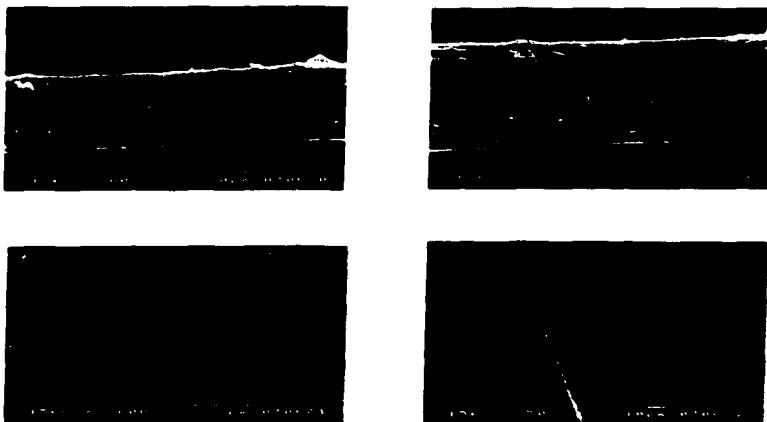


Figura 26. Fotografías SEM de polipropileno virgen a) 500x, 50µm vista lateral b) 750x, 10µm, vista lateral c) 5,000x, 5µm d) 750x, 10µm.

Las figuras muestran las fotografías del microscopio electrónico de barrido de la película de polipropileno, en la cual la superficie tiene un aspecto uniforme y liso.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

5.6.2 Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido del Injerto N-IPAAM-g-PP, 11% injerto.



Figura 27. Fotografías SEM de N-IPAAM-g-PP con 11% injerto a) 500x, 50µm vista lateral b) 750x, 10µm, vista lateral c) 5,000x, 5µm d) 750x, 10µm.

Las figuras muestran las fotografías del microscopio electrónico de barrido del injerto de N-IPAAM en polipropileno de un 11%, en las cuales se observa el injerto distribuido en forma aleatoria en la superficie, el injerto se puede apreciar como pequeñas esferas o manchas y líneas blancas. Las condiciones para este injerto fueron de 24 horas, con una solución monómero / disolvente de 3M y con una dosis de 100 kGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.6.3 Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido del injerto N-IPAAM-g-PP, 105% injerto.



Figura 28. Fotografías SEM de N-IPAAM-g-PP con 105% injerto a) 500x, 50µm vista lateral b) 750x, 10µm, vista lateral c) 5.000x, 5µm d) 750x, 10µm.

La figura 28 muestra las fotografías obtenidas por medio del microscopio electrónico de barrido de una película de propileno injertada con N-IPAAM en un 105%. Las fotografías muestran una superficie poco uniforme, en donde un acercamiento, muestra que la superficie presenta grandes protuberancias las cuales indican la presencia de los injertos. Las condiciones para el injerto fueron de 24 horas, con una concentración monómero/solvente de 3M, con una dosis de 300kGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.7 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

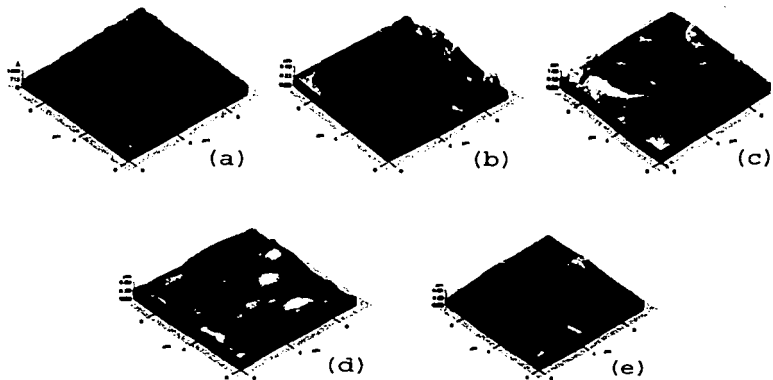


Figura 29. Fotografías de Microscopio de Fuerza Atómica, a) Polipropileno virgen, b) N-IPAAM-g-PP 25% injerto, c) N-IPAAM-g-PP 70% injerto, d) N-IPAAM-g-PP 104% injerto, e) N-IPAAM-g-PP 228% injerto.

La figura 24 muestra las fotografías del microscopio de fuerza atómica (AFM) de polipropileno virgen y de muestras con diferentes injertos, donde se puede apreciar los cambios en la morfología de la superficie conforme aumenta el injerto. La muestra de polipropileno virgen (figura 24a) presenta una superficie relativamente uniforme. Las muestras donde se injerto N-IPAAM, presentan en todas las fotografías (figuras 24 (b), (c), (d) y (e)) una superficie irregular y amorfa, sin embargo también presentes en algunas zonas de las fotografías zonas uniformes y lisas, lo cual nos indica que el injerto no se lleva a cabo uniformemente, esto considerando que el área de exploración es aleatoria en cada muestra.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.8 Angulo de Contacto con Calentamiento

5.8.1 Efecto de la temperatura en el ángulo de contacto.

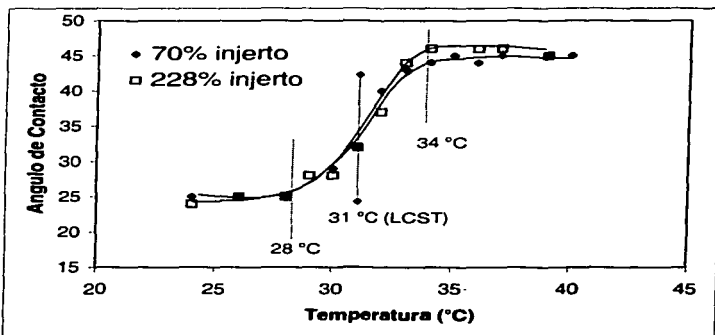


Figura 30. Angulo de Contacto del injerto de N-IPAAm-g-PP, 228% injerto.

La gráfica de ángulo de contacto en función de la temperatura (figura 30) muestra que a una mayor temperatura, el ángulo de contacto aumenta, en la media entre los puntos de inflexión se encuentra en 31 °C, temperatura que corresponde a la temperatura de solución crítica. El comportamiento del injerto por abajo de la la temperatura crítica de solución presenta un comportamiento hidrofílico, el cual al aumentar la temperatura, aproximadamente a la temperatura de 28 °C presenta un aumento en el ángulo de contacto a esta temperatura las uniones de las cadenas poliméricas con las moléculas de hidrógeno, comienzan a romperse lo que ocasionan un colapso en las cadenas que se contraen debido a la ruptura de las uniones, posteriormente al alcanzar la temperatura de 34 °C, el ángulo de contacto se mantiene constante así para temperaturas mas altas, después pasar la temperatura de solución crítica, donde demuestra un comportamiento hidrofóbico, en el cual las cadenas poliméricas han colapsan impidiendo una permeación mínima en el hidrogel.

5.8.2 Comportamiento del ángulo de contacto con respecto al injerto

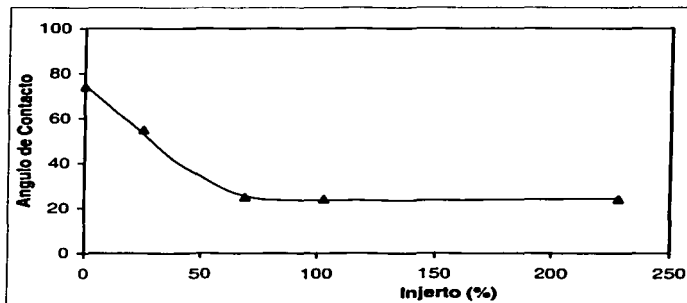


Figura 31. El porcentaje de injerto influye en el ángulo de contacto, disminuyéndolo a grandes injertos debido al comportamiento hidrofílico del injerto.

La figura 31 muestra la gráfica de ángulo de contacto en función del porcentaje de injerto, en la cual a un mayor injerto, el ángulo de contacto disminuye, esto se debe principalmente a que debido a una cantidad mayor de N-IPAAm injertada permite un número mayor de uniones de las cadenas poliméricas y moléculas de hidrógeno (comportamiento hidrofílico), permitiendo así que el ángulo de contacto disminuya.

CAPITULO VI
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones

Se obtuvo la síntesis del polímero con respuesta al estímulo de N-isopropilacrilamida así como su injerto en una matriz polimérica, en este caso polipropileno. La obtención del injerto proporcionó las condiciones óptimas de reacción, además del método más adecuado de irradiación para la síntesis.

El injerto de N-IPAAm-g-PP se realizó por el método de **preirradiación oxidativa** debido a que presenta poca o nada de descomposición de la matriz polimérica, además de que la administración de la dosis requerida en cada caso, se realice de manera rápida, que comparada con el método de irradiación directa utilizando rayos gamma, se requiere de tiempos más prolongados y con resultados no deseados, como la degradación de la matriz polimérica en la mayoría de los casos o el nulo injerto en otros. Las condiciones óptimas para la síntesis y el injerto del copolímero de injerto son: concentración de monómero de **1M** debido a la dificultad de mantener la concentración constante debido a la naturaleza del disolvente en este caso **acetona**, dosis de preirradiación de **300 kGy**, temperatura de reacción de **50 °C**, el tiempo de reacción, depende de injerto que se desee obtener, comprendido entre **1 y 24 horas**.

Por su parte en la caracterización del copolímero de injerto se obtienen las siguientes conclusiones:

En la **Espectroscopia Infrarroja (FTIR)** se muestran las señales características de N-IPAAm y la matriz polimérica (PP). La N-IPAAm así como la matriz polimérica tiene grupos metilos (CH_3) y metilenos (CH_2) ubicados en las longitudes de onda **1454 cm^{-1}** y **1372 cm^{-1}** , por lo que no son considerados como importantes, sin embargo las señales de N-IPAAm que se encuentran en **3288 cm^{-1}** corresponde al grupo amida (**NH**) así como la señal obtenida en la longitud de onda de **1637 cm^{-1}** que en este caso corresponde al grupo carbonilo (**C=O**) del acrilato, resultan ser los mas representativos del monómero, que además se encuentran presentes en el injerto N-IPAAm-g-PP, y son estas razones se puede concluir que efectivamente existe un injerto en la matriz polimérica.

La caracterización por **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)** muestra el punto de fusión del **polipropileno virgen a 156.64 °C** en un segundo calentamiento, así como los puntos de fusión de cada uno de los diferente injertos en segundos calentamientos, que en cada caso abaten el punto de fusión del PP. Sin embargo es importante mencionar que a medida que el injerto aumenta, disminuye el abatimiento de punto de fusión.

Por su parte la caracterización por medio del **Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)** y el **Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)**, muestran los cambios en la morfología de la superficie, que se hace más evidente a medida que se

caracterizan muestras con injertos mayores, indicando los cambios con protuberancias o irregularidades de diferentes dimensiones. Es importante hacer mención que en algunos casos, existen zonas dentro de las fotografías donde no se aprecian estas irregularidades, lo que indica que el injerto se lleva a cabo de una manera poco homogénea sobre la superficie de la matriz.

De manera similar a la caracterización por medio de SEM y AFM, el **espesor** de las películas demuestra que existe el injerto debido al aumento del espesor de la matriz, de espesor original de **0.06mm (PP virgen)** y alcanzando espesores de hasta **0.48mm (1547% injertado)** en los injertos mas altos. Sin embargo como en la caracterización por SEM y AFM, el espesor de la matriz varía dependiendo del punto donde se realice la medición, indicando que el injerto se lleva de una manera poco homogénea.

La caracterización por medio del **ángulo de contacto** demuestra la presencia del injerto, principalmente midiendo la variación del ángulo con respecto a la a temperatura, donde se puede observar la propiedad que hace característica la N-IPAAm, su **temperatura crítica de solución (LCST)**, que se encuentra alrededor de los **32 °C**, que en la caracterización, la disminución del ángulo de contacto se presenta entre **28 y 33 °C**, indicando la presencia de la N-IPAAm en el injerto.

Una de las características del hidrogel N-IPAAm, consiste en la capacidad de **hinchamiento** en soluciones acuosas y esta capacidad se ve afectada por los cambios de temperatura en el sistema, si bien un porcentaje mayor de injerto permite un mayor hinchamiento, un aumento en la temperatura hace disminuir esa capacidad. Las pruebas realizadas determinaron el **tiempo optimo de hinchamiento** que es de **2 horas**, así como el intervalo de temperaturas donde la disminución en el hinchamiento se lleva a cabo, que va desde **24 a 33 °C**, el cual se define mejor a un mayor porcentaje de injerto. Este intervalo de temperaturas se relaciona con la temperatura crítica de solución (LCST) de la N-IPAAm, que se encuentra alrededor de los **32 °C**, indicando no solo la presencia del injerto, sino que además junto con la caracterización del **ángulo de contacto (28 a 33 °C)** determinando la **temperatura de solución crítica (LCST)**, estimado **27 y 32 °C** para el sistema de **N-IPAAm-g-PP**

BIBLIOGRAFIA

- 1) David F. Sangaster (1988), *Early Events in High-Energy irradiation of Polymers*. (1989) *Effects of Radiation on High-Technology Polymers*. American Chemical Society .
- 2) James H O'Donnell (1988). *Radiation Chemistry of Polymers* . (1989) *Effects of Radiation on High-Technology Polymers*. American Chemical Society.
- 3) Manuel Navarrete, Luis Cabrera (1993). *Introducción al estudio de los Radioisótopos*. Porcia Editores, México D.F.
- 4) Allan S. Hoffman (1996) *Intelligent Polymers (in medicine and Biotechnology)* CRC Press
- 5) Yasuyuki Tezuka, Tomoo Shiomi, (1996) *Graft and Network Copolymers (by Macromolecular ion Coupling Reactions)* CRC Press.
- 6) L. H. Sperling, Vinay Mishra. *Interpenetrating Polymer Networks*
- 7) You Han Bae and Sung Wan Kim, *N-isopropylacrylamide copolymers (Drug Delivery)*. CRC Press
- 8) Liang Liang, Peter C. Ricke, Jun Liu, Glen E. Fryxell, James S. Young, Mark H. Engelhard, and Kentin L. Alford. (2000) *Surface with Reversible Hydrophilic/Hydrophobic Characteristics on Cross-linked Poly(Nisopropylacrylamide) Hydrogels*. *Langmuir* vol 16 No. 21
- 9) Xiangzheng Zhang, Renxi Zhuo, Yiyan Yang. (2002) *using mixed solvents to synthesize sensitive poly(N-isopropylacrylamide) gel with rapid dynamics properties*. *Biomaterials* 23. Elsevier Science.
- 10) Anjali Panda, S.B Manohar S. Sabharwal, Y.K. Bhardwaj (2000) *Radiation Physics and Chemistry* 58. Elsevier Science.
- 11) Yoshiyuki G. Takei, Takashi Aoki, Kohei Sanui, Naoya Ogata, Yasushisa Sakurai, and Teruo Okano. (1994) *Macromolecules*, Vol 27, No. 21, 1994. American Chemical Society.
- 12) G. Poletti, F Orsini, A. Raféale-Addamo, C. Riccardi, E. Selli (2003) *Cold Plasma treatment of PET fabrics: AFM surface morphology characterization*. *Applied surface Science*. Elsevier.

- 13)** Sergio Méndez, Balamurugan, Subramanian, Sreelatha S. Balamurugan Michael J. O'bien II, Gabriel P. López (2003). *Polymer Preprints* 44(1), 484
- 14)** Hong Chen and You-Lo Hsieh (2001) *Temperature and pH Sensitive Hydrogels*. *Polymer Preprints* 2001, 42(1), 558.
- 15)** Angel Licea-Claverie, Rodolfo Salgado-Rodriguez and Karl Friedrich Arndt (2001). *Temperature-Sensitive N-isopropylacrilamide Copolymers with Hydrophobic Spacers*. *Polymer Preprints* 2001, 42(1), 564.
- 16)** Buddy D. Ratner, Xuanhong Cheng, Yanbing Wang, Yael Hancin, and Karl F. Bohringer. (2003) *Temperature-Response Polymeric Surface Modification by Plasma Polymerization: Cell and Protein Interactions*. *Polymer Preprints* (2003), 44(1),198.
- 17)** J.F. Fouassier and J. F. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Fundamentals and Methods*. Volume 1, Elsevier Science, New York 1993.