



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**INJERTO EN DOS PASOS DE N-ISOPROPILACRILAMIDA Y ÁCIDO ACRÍLICO EN
PELÍCULAS DE POLIPROPILENO POR EL MÉTODO DE PREIRRADIACIÓN OXIDATIVA Y SU
RESPUESTA A ESTÍMULOS EXTERNOS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

YESSICA SELENE RAMÍREZ FUENTES



TUTOR: DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

2007



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.

Esta Tesis forma parte del Proyecto PAPIIT:

Formación de redes interpenetrantes para la inmovilización de bio-compuestos
IN200306

El trabajo de investigación desarrollado en esta tesis fue presentado en los siguientes foros:

- [1] Síntesis y caracterización del sistema binario (PP-g-AAc)-g-NIPAAm mediante radiación ionizante.
Yessica S. Ramírez-Fuentes, Emilio Bucio y Guillermina Burillo
XLI Congreso Mexicano de Química
Ciudad de México, Septiembre 24-28, 2006
- [2] Radiation induce-grafting of sensitive binary monomers onto polypropylene films by γ -ray.
Yessica S. Ramírez-Fuentes, E. Bucio, and G. Burillo
7th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers
Antalya Turquía, 23-28 Septiembre 2006
- [3] Radiation-induced grafting of acrylic acid and N-isopropylacrylamide onto polypropylene films by two step method
Yessica S. Ramírez-Fuentes, Emilio Bucio, Guillermina Burillo
International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMEX 2006
Huatulco Mexico, November 5-9 2006

Y enviado para su publicación a las siguientes revistas:

- [1] Radiation-induced grafting of stimuli-responsive binary monomers onto polypropylene films.
Yessica S. Ramírez-Fuentes, Emilio Bucio, Guillermina Burillo
Nucl. Instr. and Meth. B
Septiembre 2006
- [2] Thermo and pH Sensitive Copolymer Based on Acrylic Acid and N-Isopropylacrylamide Grafted onto Polypropylene.
Yessica S. Ramírez-Fuentes, Emilio Bucio, and Guillermina Burillo
Polymer Bull
Abril 2007

AGRADECIMIENTOS

- Al Jurado del presente trabajo por sus valiosos comentarios.
- A Epifanio Cruz, Francisco García y Benjamín Leal por su asistencia técnica en el irradiador Gammabeam.
- Al Sr. Salvador Ham por su ayuda durante el desarrollo de la experimentación de este trabajo.
- A mi asesor el Dr. Emilio Bucio Carrillo por todo el apoyo brindado durante mi estancia en el ICN.
- A la Dra. Guillermina Burillo Amezcua por su invaluable aportación en la realización de esta tesis.
- A CONACYT (No. de registro 195795) por el apoyo económico otorgado durante la realización de esta tesis.

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Objetivos	3
3. Generalidades	4
3.1 Polímeros y copolímeros	4
3.2 Polímeros con respuesta a la temperatura y pH	6
3.3 Polipropileno	10
3.4 Acrilatos	11
3.5 Ácido acrílico	12
3.6 pH crítico de solución	12
3.7 Poli(N–isopropilacrilamida) (NIPAAm)	14
3.8 Temperatura crítica de solución (LCST)	15
3.9 Radiación	16
3.10 Métodos de injerto	20
3.11 Espectroscopia FTIR-ATR	25
3.12 Análisis termogravimétrico (TGA)	26
3.13 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	27
3.14 Hinchamiento	29
3.15 Ángulo de contacto	30
4. Sección Experimental	31
4.1 Reactivos	31
4.2 Método experimental, equipos y caracterización.....	32
4.21 Preparación de las películas para irradiación	32
4.22 Irradiación de la película	32
4.23 Preparación de la muestra para injertar AAc sobre películas de PP	33
4.24 Preparación de la muestra para injertar NIPAAm sobre películas de PP-g-AAc	34
4.25 Determinación del hinchamiento límite	34

4.26 Preparación de las soluciones amortiguadoras para las pruebas del efecto de respuesta al pH y la determinación del pH crítico de solución por hinchamiento.....	35
4.27 Efecto de respuesta al pH	36
4.28 Determinación de la temperatura crítica de solución (LCST) por el método de hinchamiento en agua	36
4.29 Determinación del pH crítico de solución por el método de hinchamiento.....	37
4.30 Medición del ángulo de contacto para determinar la LCST y el pH crítico de solución	37
4.31 Caracterización por FTIR-ATR.....	39
4.32 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA).....	40
4.33 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	41
5. RESULTADOS Y DISCUSION.....	43
5.1 Injerto de AAc sobre películas de PP (PP-g-AAc).....	43
5.2 Injerto de NIPAAm sobre películas de PP-g-AAc (PP-g-AAc)-g.NIPAAm	46
5.3 Determinación del hinchamiento límite.....	48
5.4 Determinación de la temperatura crítica de solución (LCST) por el método de hinchamiento en agua	50
5.5 Determinación de la temperatura crítica de solución por el método de ángulo de contacto	52
5.6 Determinación del pH crítico de solución por el método de hinchamiento.....	53
5.7 Efecto de respuesta al pH.....	55
5.8 Determinación del pH crítico de solución por el método de ángulo de contacto	57
5.9 Caracterización por espectroscopia FTIR-ATR	59
5.10 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA).....	65
5.12 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	67
Mecanismo de Reacción.....	69

6. Conclusiones	72
7. Referencias Bibliográficas	74
Abreviaturas	i

Abstract

Binary graft copolymerization of pH sensitive of acrylic acid (AAc) and thermosensitive N-isopropylacrylamide (NIPAAm) monomers onto polypropylene films (PP), was carried out by two steps method, and their pH and thermal sensitivity were studied. Graft polymerization of AAc onto PP was carried out by a pre-irradiation oxidative method using a ^{60}Co gamma radiation source (Gammabeam 651 PT, Nordion International Inc.). The influence of synthesis conditions, such as pre-irradiation dose, reaction time, and reaction temperature was studied. The PP samples grafted with binary monomers were characterized with FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry. The temperature responsive behavior of grafted film was measured by Low Critical Solution Temperature (LCST) and pH critical were measured by swelling and water contact angle.

Resumen

Se llevó a cabo el injerto binario en dos pasos del monómero de ácido acrílico (AAc) que es pH sensitivo, y del monómero termosensitivo de N-isopropilacrilamida (NIPAAm), sobre películas de polipropileno (PP), mediante el método de preirradiación oxidativa utilizando radiación gamma de ^{60}Co (Gammabeam 651 PT, Nordion Internacional Inc.). Se estudió la influencia de las condiciones de reacción como lo son la dosis de preirradiación, tiempo de reacción y temperatura. Las películas injertadas fueron caracterizadas por espectroscopia FTIR, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. El comportamiento de la temperatura de respuesta y la temperatura crítica en solución (LCST) de las películas injertadas fueron medidas por medio del hinchamiento en agua y el ángulo de contacto a diferentes temperaturas; el pH crítico se midió por medio del hinchamiento en agua y el ángulo de contacto a diferente pH.

1. Introducción

Emplear la palabra "inteligente" para agregar un adjetivo a la materia no es más que un intento de llamar la atención sobre algunos logros que los científicos están obteniendo en los últimos años en el campo de los materiales. En realidad lo que se quiere decir es que han sido capaces de construir dispositivos capaces de reaccionar a algún estímulo externo como, por ejemplo, la luz, el calor, el pH, la radiación, etc. para realizar algún tipo de tarea específica. Entonces, los polímeros de estímulo-respuesta o "inteligentes" se definen como polímeros que sufren abruptos cambios físicos o químicos, relativamente, en respuesta a estímulos externos¹⁻⁶. La poli(N-isopropilacrilamida) (pNIPAAm) es el polímero más popular entre los polímeros que poseen sensibilidad a la temperatura, ya que muestra una clara transición de fase cercana a los 32°C⁷ que se manifiesta como una repentina contracción de volumen a dicha temperatura⁸. La importancia del sistema NIPAAm/H₂O se debe a la habilidad de modificar su temperatura crítica de solución (LCST) incorporando comonómeros con grupos hidrofílicos o hidrofóbicos al polímero o adicionando disolvente, sales sencillas o surfactantes a la solución de polímero/agua^{9,10}. Durante los últimos años se ha hecho especial énfasis sobre los hidrogeles termosensitivos de NIPAAm, por lo que se han hallado diferentes aplicaciones en biomedicina, biotecnología y en los sistemas de liberación controlada de fármacos¹¹. Con el propósito de obtener un polímero que cambie dramáticamente su hinchamiento en agua, las unidades monoméricas que lo forman deben ser insolubles por arriba o por debajo de una cierta temperatura, llamada temperatura crítica de solución más baja y temperatura crítica de solución más alta (LCST o UCST, respectivamente)¹². Estas transiciones son principalmente controladas por las rápidas alteraciones en hidrofobicidad e hidrofiliidad entre los sub-grupos, y por lo tanto, un colapso estructural ocurrirá con un sobrecalentamiento¹³. Los polímeros que son pH y electrosensibles los componen los polielectrolitos y polianfolitos, mientras que los termosensitivos poseen estructuras químicas especiales con un balance hidrofílico-hidrofóbico y muestran una temperatura crítica de solución; los hidrogeles poliméricos con respuesta a cambios de pH como el poli(ácidoacrílico) (pAAc) estimulan la liberación de drogas en medios ácidos y retardan su liberación en medios alcalinos¹⁴. Diferentes factores (carga, concentración y pKa del grupo ionizable, grado

de ionización, densidad de reticulación e hidrofiliidad) son los que influyen en el grado de hinchamiento de los polímeros iónicos. Además, las propiedades del medio de hinchamiento (pH, fuerza iónica y la valencia y carga del ion) afectan las características del hinchamiento¹⁵. Los copolímeros de NIPAAm con varios comonómeros incluyendo el ácido acrílico (AAc), ácido 4-pentanoico, N-acriloxisuccinamida, alilamina, 2-(dimetilamino) etil metacrilato, 2-(dimetilamino) propil metacrilamida, 2-(dimetil) acilamida, ácido 3-acrilamidofenilborónico, anhídrido maleico o citracónico, ácido maleico o itacónico, etc., muestran sensibilidad tanto a la temperatura como al pH, y se han utilizado en diversas aplicaciones¹⁶.

Ahora bien, ya que es posible combinar ambos efectos, pH y temperatura, este proyecto trata la copolimerización de un electrolito, AAc, y un polímero sensible a la temperatura, NIPAAm, sobre una matriz polimérica de PP mediante uniones de tipo covalente (injerto¹⁷), aprovechando las ventajas que nos brinda la irradiación sobre los métodos convencionales (no se necesitan aditivos o catalizadores para iniciar la reacción)¹⁸⁻²⁰.

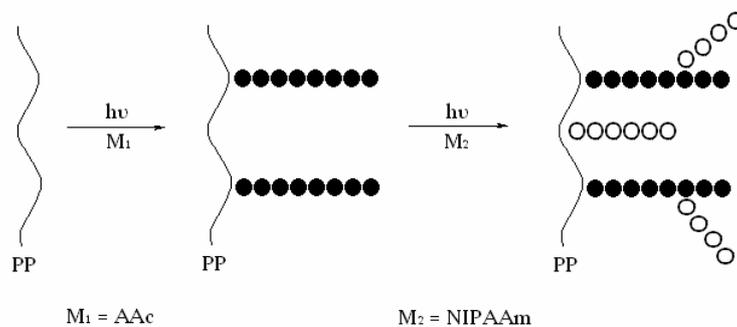


Figura.1.1 Injerto en dos pasos de AAc y NIPAAm sobre películas de PP.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

1. Obtener un sistema polimérico con sensibilidad al pH y a la temperatura mediante radiación ionizante.

2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar el copolímero de injerto en dos pasos de (PP-g-AAc)-g-NIPAAm por el método de preirradiación oxidativa mediante radiación ionizante.
2. Obtener las condiciones óptimas de injerto, tales como: dosis de preirradiación, temperatura y tiempo de reacción.
3. Caracterizar los copolímeros de injerto mediante FTIR-ATR, hinchamiento límite, ángulo de contacto, DSC y TGA.
4. Obtener la temperatura crítica de solución y el pH crítico de solución para el sistema (PP-g-AAc)-g-NIPAAm.

3. Generalidades

3.1 Polímeros y copolímeros.

Un polímero (del griego *poly*, muchos y *meros*, parte, segmento) es una sustancia cuyas moléculas son, por lo menos aproximadamente, múltiplos de unidades de peso molecular bajo. La unidad de bajo peso molecular es el monómero. Si el polímero es rigurosamente uniforme en estructura molecular, su grado de polimerización es indicado por un numeral griego, según el número de unidades de monómero que contiene; así, hablamos de dímeros, trímeros, tetrámero, pentámero y sucesivos. El término polímero designa una combinación de un número no especificado de unidades. De este modo, el trióximetileno, es el trímero del formaldehído, por ejemplo.

Un polímero no tiene la necesidad de constar de moléculas individuales todas del mismo peso molecular, y no es necesario que tengan todas la misma composición química y la misma estructura molecular. Hay polímeros naturales como ciertas proteínas globulares y polícarbohidratos, cuyas moléculas individuales tienen el mismo peso y estructura molecular; pero la gran mayoría de los polímeros sintéticos y naturales importantes son mezclas de componentes poliméricos homólogos. La pequeña variabilidad en la composición química y en la estructura molecular es el resultado de la presencia de grupos finales, ramas ocasionales, variaciones en la orientación de unidades monoméricas y la irregularidad en el orden en el que se suceden los diferentes tipos de esas unidades en los copolímeros²¹.

Dada la gran variedad de materiales poliméricos existentes, se hace necesario agruparlos según sus características, facilitando así el entendimiento y el estudio de las propiedades. Con este objetivo se clasifican de varias maneras, de acuerdo con las estructuras químicas, el comportamiento frente al calor, propiedades mecánicas, tipos de aplicaciones, escala de producción, o aún otras características. Según el tipo de estructura química y por consiguiente según la cantidad de meros diferentes en el polímero, tenemos que un homopolímero es el polímero constituido por apenas un tipo de unidad estructural repetida. Por ejemplo, el polietileno, el poliestireno, el poli(acrilonitrilo) y el poli(acetato de vinilo). Si consideramos A como el mero presente en el homopolímero, su estructura puede representarse de la siguiente forma:



Por otro lado, un copolímero es el polímero constituido por dos meros distintos. Por ejemplo, SAN (estireno/acrilonitrilo), NBR (acrilonitrilo/butadieno) y SBR (butadieno/estireno). Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Lo que se busca es que cada monómero imparta alguna de sus propiedades al material final; así, por ejemplo, en el ABS (acrilonitrilo/butadieno/estireno), el acrilonitrilo aporta su resistencia química, el butadieno su flexibilidad y el estireno imparte al material la rigidez que requiera la aplicación particular.

Evidentemente al variar las proporciones de los monómeros, las propiedades de los copolímeros van variando también, de manera que el proceso de copolimerización permite hasta cierto punto fabricar polímeros a la medida.

No sólo cambian las propiedades al variar las proporciones de los monómeros, sino también al variar su posición dentro de las cadenas. Así, existen los siguientes tipos de copolímeros:

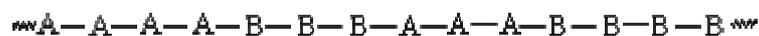
(1) Copolímeros al azar (o aleatorios, estadísticos). En estos copolímeros los meros tienen secuencia desordenada a lo largo de la cadena macromolecular:



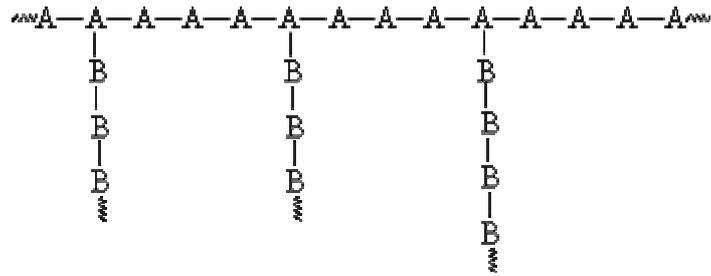
(2) Copolímeros alternados. En éstos los meros se suceden alternadamente:



(3) Copolímeros en bloques. Donde cada macromolécula del copolímero es formada por más o menos largos tramos de A cada uno seguido por un tramo de B:



(4) Copolímeros de injerto. En este caso la cadena principal que constituye el polímero contiene apenas unidades de un mismo monómero, mientras que el otro mero hace parte solamente de las ramificaciones laterales (el injerto):



Por lo general, los copolímeros constituidos de tres unidades químicas reiterativas diferentes se denominan terpolímeros. Un ejemplo típico es el ABS, es decir, el terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

La reacción química que forma los copolímeros se conoce como copolimerización, y los monómeros como comonómeros. Cuando se cambian los comonómeros o la cantidad relativa de cualquiera de ellos, el material que se obtiene presenta propiedades diferentes, tanto químicas como físicas.

Recientemente ha cobrado gran importancia el obtener copolímeros de injerto en donde se tenga una matriz polimérica transparente, hidrofóbica y con buenas propiedades mecánicas, injertada con un monómero funcional hidrofílico para posteriormente utilizar esta matriz e inmovilizar compuestos como cristales líquidos, cromóforos o bien compuestos para óptica no lineal, entre otros²².

3.2 Polímeros con respuesta a la temperatura y pH.

Algunos años anteriores han sido testigos de enormes avances en los sistemas de liberación controlada de fármacos basados en polímeros. La mayoría de estos sistemas tienen ventajas terapéuticas sobre los sistemas convencionales, pero son insensibles a cambios metabólicos en el cuerpo. Para sincronizar el perfil de la droga que va a ser liberada con las condiciones fisiológicas se deben proveer mecanismos que respondan a las variaciones fisiológicas, de manera que un sistema de liberación de fármacos ideal deberá responder a los requerimientos fisiológicos. Lo anterior ha llevado a que un considerable número de investigaciones se halla enfocado en los materiales poliméricos que pueden cambiar su estructura y funciones de respuesta a estímulos físicos externos, químicos y eléctricos (luz, temperatura, pH, concentración, composición del disolvente, campo eléctrico, etc). Estos materiales llamados materiales “inteligentes”, sienten uno o más estímulos externos (sensor), juzgan la magnitud de estas señales (procesado) y cambian su estructura y funciones en respuesta directa (efector)².

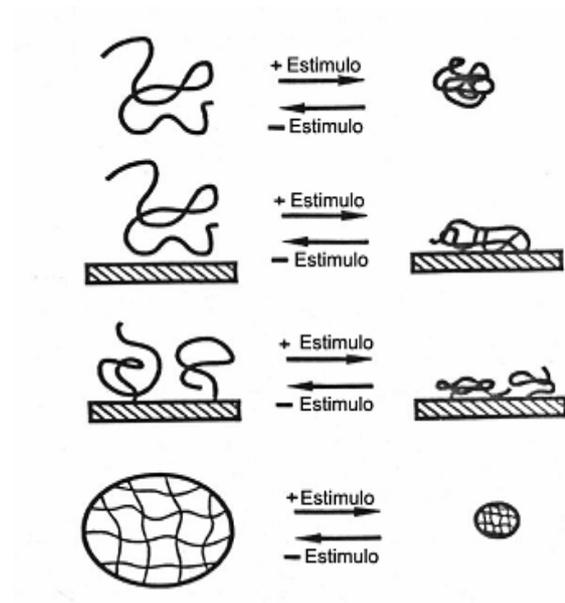


Figura 3.1 Polímeros “inteligentes” en solución, superficie e hidrogel.

Las interacciones moleculares son las que regulan el tamaño y la forma de los geles si se ven influenciadas por temperatura y pH (además de otros factores). Existen cinco interacciones moleculares fundamentales que hacen posible la transición de fase: las fuerzas de van der Waals, las interacciones hidrofóbicas, las electrostáticas, los enlaces de hidrógeno y las transferencias de carga (éstas últimas aun no bien estudiadas)²⁴.

Fuerzas de van der Waals.

El grupo de Tanaka encontró que un gel de acrilamida parcialmente ionizado sufre una transición de fase en volumen en mezclas de agua/acetona. La principal afinidad polímero-polímero es debida a las fuerzas de van der Waals. La acetona, un disolvente polar, se agrega al agua para incrementar las interacciones atractivas entre los polímeros en las redes. La transición fue también observada al variar la temperatura mientras la composición del disolvente permanecía constante: el gel se hinchaba a temperaturas altas y se deshinchaba a temperaturas bajas²⁵.

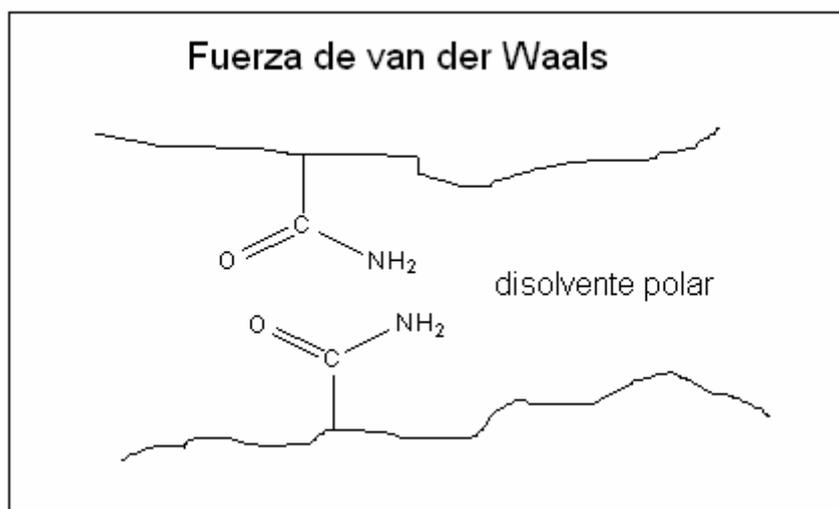


Figura 3.2 Representación esquemática de la fuerza de van der Waals.

Interacción hidrofóbica.

Las moléculas de agua en la vecindad de las cadenas hidrofóbicas de polímero tienen muchos enlaces de hidrógeno y forman unas estructuras ordenadas llamadas “icebergs”²⁶, las cuales son similares a la estructura de las moléculas de agua en el hielo. Después de la formación del “iceberg”, disminuyen tanto la entalpía como la entropía de la mezcla, siendo este proceso exotérmico. Esta es la llamada interacción hidrofóbica. Aunque la energía de la interacción hidrofóbica es muy pequeña, juega un papel muy importante en la estabilización de la configuración de los biopolímeros. En el caso de los polímeros sintéticos, estas interacciones se pueden controlar sustituyendo el grupo lateral de la cadena de polímero que forma la red.

Hirokawa y Tanaka encontraron una transición de fase en volumen para hidrogeles de NIPAAm en agua, al incrementar la temperatura por encima de 33°C.²⁷ Esta dependencia térmica (que es opuesta a la transición inducida por las fuerzas de van der Waals) es debida a la interacción hidrofóbica entre la red de polímero y el agua. A temperaturas altas la red se deshincha y se hace más ordenada, pero las moléculas de agua excluidas se hacen menos ordenadas. El colapso del gel hace aumentar la entropía del sistema completo.²⁸

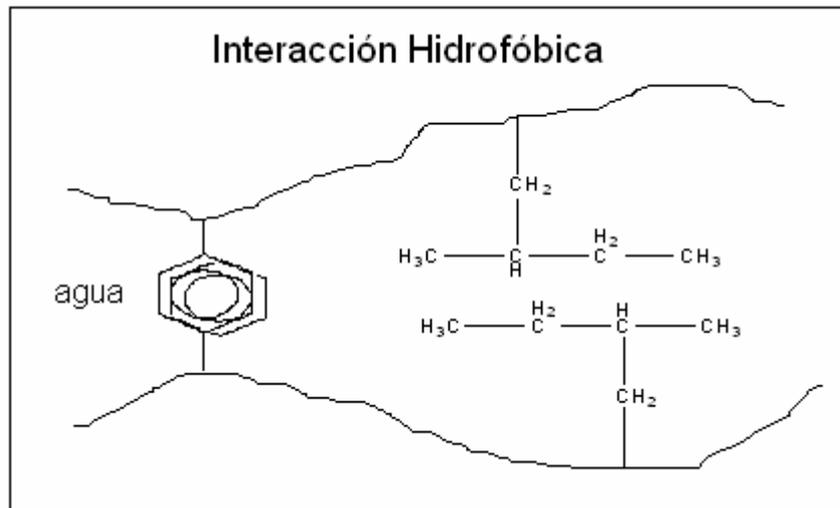


Figura 3.3 Representación esquemática de la interacción hidrofóbica.

Enlace de hidrógeno

Cuando un átomo de hidrógeno está localizado entre dos átomos próximos con una alta electronegatividad, tales como oxígeno y nitrógeno, se puede formar un enlace de hidrógeno. La energía de este enlace (3-9 kcal/mol) es muy pequeña comparada con la de un enlace covalente y juega un papel muy importante en las propiedades físicas y químicas de los biopolímeros. Además, para que se forme un enlace de hidrógeno se requiere de una configuración característica, ya sea de la secuencia local del polímero (enlace intra-cadena) o de los polímeros (enlace inter-cadena). La formación del enlace de hidrógeno estabiliza dicha configuración²⁹⁻³¹.

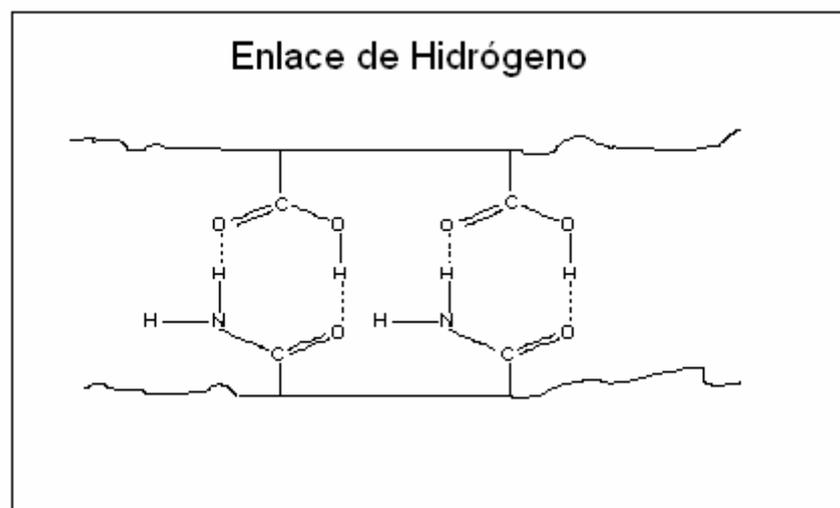


Figura 3.4 Representación esquemática del enlace de hidrógeno.

Interacción electrostática

La interacción electrostática es inversamente proporcional a la constante dieléctrica del medio. En los polímeros sintéticos se pueden introducir cargas en las cadenas mediante procesos de copolimerización o de ionización parcial, lo que origina una fuerte repulsión en el sistema. Como las cargas no pueden desplazarse al estar unidas a la cadena, los contraiones tienden a estar localizados cerca de ellas para mantener la electroneutralidad del sistema. Como resultado se crea un potencial entre el interior y el exterior del gel, prevaleciendo la presión osmótica interna, por lo que el hidrogel se hincha³².

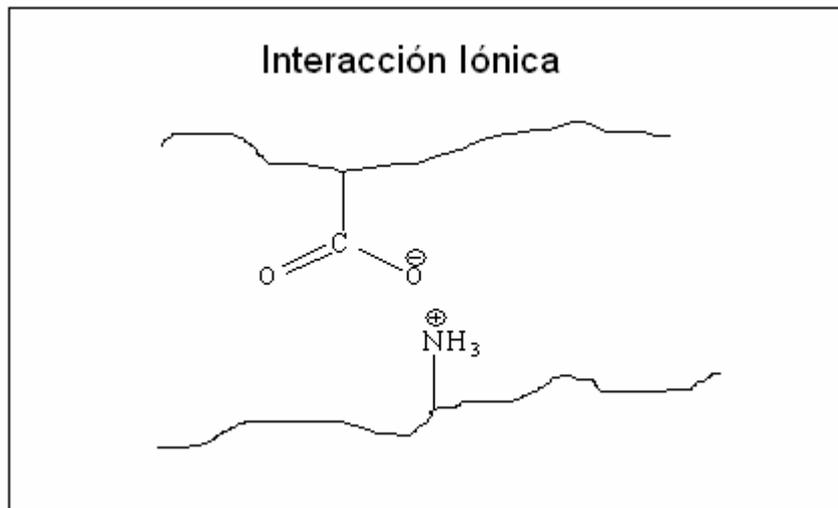


Figura 3.5 Representación esquemática de la interacción electrostática.

3.3 Polipropileno (PP).

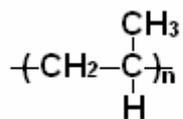


Figura 3.6 Molécula de polipropileno.

El polipropileno es un material perteneciente al grupo de la familia de los termoplásticos, y es de los materiales más utilizados en la actualidad por el hombre, desplazando al hierro, al acero, la madera y otros materiales, ya que es barato debido a que puede sintetizarse de materiales petroquímicos económicos. El homopolímero de

propileno tiene una dureza y una resistencia térmica superiores a las del polietileno de alta densidad, pero una resistencia inferior al impacto y se vuelve quebradizo por debajo de $\sim 0^{\circ}\text{C}$. Las aplicaciones para los homopolímeros se dan en envolturas de aparatos eléctricos, estuches de cintas, fibras, monofilamentos, etc. En su estructura, al pasar de polietileno a polipropileno, la sustitución de un grupo metilo cada dos átomos de carbono de la cadena polimérica principal, restringe la rotación de las otras cadenas, produciendo así un material más duro y menos flexible. Es blanco, semiopaco y por tener un grupo metilo, sus cadenas aumentan la temperatura de transición vítrea ($T_g = -15^{\circ}\text{C}$), y por ello, el polipropileno tiene temperaturas de fusión y de deformación por calor mayores a las del polietileno^{33,34}.

3.4 Acrilatos.

Los acrilatos son una familia de polímeros que pertenece a un tipo de [polímeros vinílicos](#). Los poliacrilatos derivan obviamente de monómeros acrilato. Los monómeros acrilato son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del carbonilo, siendo el poli(ácido acrílico) el polímero acrilato más simple.³⁵

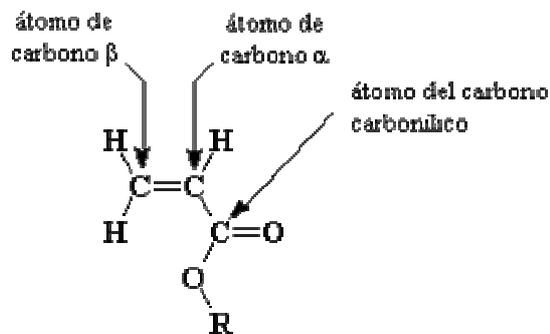


Figura 3.7 Monómero de acrilato.

3.5 Ácido acrílico (AAc).

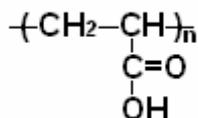


Figura 3.8 Molécula de poli(ácido acrílico).

Durante los últimos 15 años, los polímeros superabsorbentes han llegado a ser un importante componente de muchos productos y han tenido un gran auge en aquéllos dedicados a la higiene personal. Los polímeros superabsorbentes de interés comercial son generalmente sales sódicas de poli(ácido acrílico) entrecruzado y copolímeros de este ácido y almidón³⁶. Los polímeros del ácido acrílico, polímeros de alto peso molecular, se hinchan mucho en agua debido a su naturaleza química, ya que son polielectrolitos, pues cada unidad repetitiva es un grupo ionizable. La presencia de un gran número de grupos carboxílicos que proveen la habilidad de formar uniones tipo hidrógeno son los responsables de que esto ocurra. Los efectos del pH sobre estos polímeros son importantes, ya que a pH ácidos existe un menor grado de hinchamiento comparado con condiciones alcalinas donde los geles se encuentran sumamente hinchados.³⁷

3.6 pH crítico de solución.

Los geles sensibles al pH pueden sintetizarse por copolimerización con electrolitos débilmente ionizados. La variación del pH del medio de hinchamiento induce cambios en el grado de ionización de los electrolitos y, por tanto, un cambio en el grado de hinchamiento del hidrogel. Si un gel contiene grupos ionizables es un gel sensible al pH, dado que la ionización está determinada por el pH en términos de ionización de equilibrio.

Aniónicos	-COO ⁻	-OP ₃ ⁻		
Catiónicos	-NH ₃ ⁺	-NRH ₂ ⁺	-NR ₂ H ⁺	-NR ₃ ⁺

Tabla 3.1 Grupos más comunes en hidrogeles pH sensibles.

Se ha desarrollado un gran número de investigaciones sobre hidrogeles que responden a cambios iónicos y de pH. Estas investigaciones han potenciado las aplicaciones médicas de este tipo de compuestos. Las redes poliméricas que contienen estos grupos ionizables experimentan un cambio brusco o gradual en la dinámica y en el comportamiento de hinchamiento como resultado del cambio del pH del medio. En los geles que contienen grupos ionizables como ácidos carboxílicos, la ionización ocurre cuando el pH del medio está por encima del pK_a del grupo ionizable. Al aumentar el grado de ionización (al aumentar el pH) el número de cargas fijadas a la red también lo hace provocando un incremento de las repulsiones electrostáticas entre las cadenas. Esto produce un aumento en la hidrofiliidad de la red y, por tanto, un mayor hinchamiento del material. Por el contrario, los materiales que contienen grupos funcionales como aminas unidas a la red se ionizan a pH por debajo del valor del pK_b de las especies ionizables. Así, cuando el pH del medio disminuye, se incrementa la ionización del gel y, por tanto, el hinchamiento.

El hinchamiento de geles polielectrolíticos está afectado en gran medida por la fuerza iónica del medio de hinchamiento. Al aumentar la fuerza iónica se incrementa la concentración de iones en el gel. El hinchamiento se reduce debido al incremento de la interacción del gel con los contraiones y disminuyen las fuerzas del hinchamiento osmótico.

El mecanismo del hinchamiento de geles que presentan grupos ionizables en su estructura como grupos carboxílicos se puede interpretar de la siguiente forma:

Los geles que son sensibles al cambio de pH en la disolución, usualmente tienen grupos ionizables, generalmente ácidos carboxílicos o dominios básicos aminoalquílicos. Cuando estos grupos se ionizan se genera una presión osmótica de hinchamiento dentro del gel. Así, cuando los grupos ionizados se convierten a su forma no iónica, la presión de hinchamiento desaparece y el gel se colapsa. El proceso de ionización y neutralización es un proceso de intercambio iónico y, por tanto, la velocidad de este intercambio iónico influye decisivamente en la cinética del proceso global de hinchamiento o de colapso.

Los principios de la cinética de intercambio iónico fueron desarrollados por Helfferich en los años sesenta y éstos fueron aplicados a geles sensibles al pH por Gehrke y Cussler. Estos autores mostraron que bajo ciertas circunstancias (hinchamiento en base diluída) la cinética de intercambio iónico gobierna la cinética del cambio de volumen,

mientras que en otras condiciones ésta tenía una influencia pequeña (colapso en medio ácido)²⁴.

Teniendo en cuenta que la reacción de intercambio es muy rápida, la etapa limitante de la velocidad es la difusión de los iones a través del gel. Los geles típicos son ácidos o bases débiles donde la ionización o neutralización de los grupos ácidos o básicos involucra una reacción que consume un par de contraiones, tal como la reacción del hidrógeno con el hidroxilo para formar el agua.²⁵

3.7 Poli(N-isopropilacrilamida) (NIPAAm).

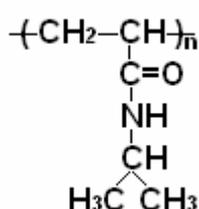


Figura 3.9 Molécula de poli (N-isopropilacrilamida).

La PNIPAAm es el polímero más estudiado desde 1955, las primeras publicaciones sobre ésta hacen referencia a la síntesis y polimerización del monómero correspondiente. Tiene temperatura de transición vítrea (Tg) entre 85 y 130°C, el grupo amida es hidrofílico, mientras el grupo isopropil es hidrofóbico. En primera instancia la NIPAAm se utilizó como un repelente de alta eficiencia, sin embargo con el paso del tiempo la razón principal para su utilización se convirtió en su comportamiento térmico en medio acuoso hasta llegar a ser el miembro más popular de una clase de polímeros que posee solubilidad inversa, una propiedad contraria al comportamiento que la mayoría de los polímeros presentan en disolventes orgánicos a presión atmosférica cercana a la temperatura ambiente.²⁹ Los sistemas poliméricos termorresponsivos basados en NIPAAm son actualmente utilizados 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 PNIPAAm con otras moléculas.³⁹ Las propiedades únicas de la NIPAAm son el resultado de los cambios moleculares al entrar en contacto con agua. A medida que se aumenta la temperatura al sistema y se rebasa la temperatura crítica de solución (LCST), las cadenas poliméricas pasan de estar solvatadas a colapsarse. Esta transición se atribuye a

la dependencia de la temperatura de las uniones del grupo carbonilo con el hidrógeno y a las interacciones hidrofóbicas entre segmentos del polímero y las moléculas de agua.

3.8 Temperatura crítica de solución (LCST).

La temperatura es uno de los parámetros más significativos que afectan el comportamiento de fases de los hidrogeles. La transición de fase en volumen de un gel termosensible fue publicada por primera vez por Hirokawa y Tanaka para geles de NIPAAm en agua. Posteriormente, Ito y colaboradores publicaron una serie de trabajos en los que presentaban la síntesis de varios geles de polímeros hidrófobos que colapsaban al incrementar la temperatura. Este estudio mostró la posibilidad de producir geles con la temperatura de transición deseada, e incluso desarrollar geles con varias temperaturas de transición²⁵.

El cambio de volumen en los geles termosensitivos viene caracterizado por la temperatura crítica de solución o bien temperatura de miscibilidad crítica inferior (o LCST por sus siglas en inglés: Lower Critical Solution Temperature) de la cadena de polímero o copolímeros. La LCST del polímero puede ser menor o mayor copolimerizando con monómeros más o menos hidrofílicos. En esencia, ciertos polímeros con una composición y densidad de entrecruzamiento apropiadas pueden hincharse enormemente en agua a temperatura ambiente y colapsar en la LCST. Los hidrogeles que contienen unidades de NIPAAm están dentro de los materiales de este tipo. La transición de estos geles se debe al cambio en el balance entre los diversos tipos de interacciones hidrofóbicas. Cuando, por ejemplo, una enzima es inmovilizada en estos hidrogeles, puede ser “activada” o desactivada” deshinchando o volviendo a hinchar los poros según la temperatura se aumenta o disminuye hasta las cercanías de la LCST, respectivamente, esto es debido al cierre y apertura de los caminos de paso de la difusión molecular (ver fig. 3.10).

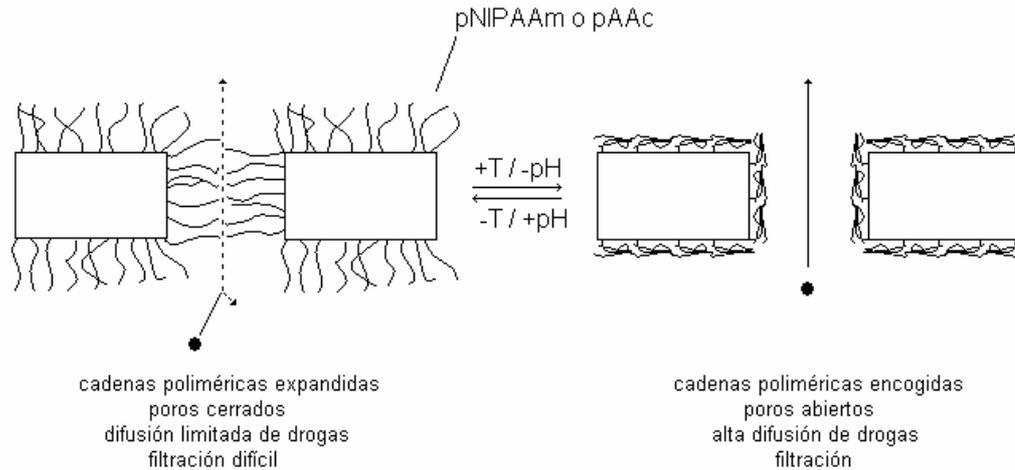


Figura 3.10 Membrana de poros responsivos a temperatura y pH para controlar el tamaño de poro.

Se ha demostrado que los geles heterogéneos con microestructuras porosas se pueden hinchar o contraer en respuesta a cambios en la temperatura a velocidades de 10^3 veces mayores que los geles homogéneos no porosos.

La habilidad de la pNIPAAm y sus copolímeros para mostrar una naturaleza hidrofílica por debajo de su LCST y una naturaleza hidrofóbica por encima de ella, ha servido en su aplicación para sistemas de cultivo celular. La mayoría de las células se adhieren y crecen en superficies hidrofóbicas, como el poliestireno, pero no ocurre lo mismo en las superficies hidrofílicas, donde no crecen. El método para despegar las células que han crecido consiste en enzimas o sistemas mecánicos que suelen causar daños; sin embargo, aplicando una capa de polímero termosensible en el soporte del cultivo celular, las células pueden despegarse fácilmente por sí mismas, simplemente cambiando la temperatura desde una temperatura por encima de la LCST hasta otra por debajo. Otra aplicación de los geles termosensibles es la liberación controlada de fármacos y también se han empleado en la regulación de las reacciones enzimáticas.^{25,29}

3.9 Radiación.

Radiactividad.

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

El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o pura energía, y convirtiéndose en algún otro elemento en el primer caso o el mismo elemento en otro estado de energía en el segundo, es conocido como decaimiento radiactivo. Éste es un proceso espontáneo y al azar, independiente de factores externos. La probabilidad de que un núcleo radiactivo particular emita partículas o rayos en la unidad de tiempo adoptada, es independiente del destino de núcleos vecinos y del estado químico de los átomos o de sus condiciones físicas.

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de cuatro especies principales:

- (1) Las partículas α consisten en 2 neutrones asociados a 2 protones y pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio. Si un núcleo atómico es radiactivo y emite dicha partícula, este átomo se convierte en otro elemento con número atómico 2 unidades menor y número de masa menor, correspondiente a 2 protones y 2 neutrones menos.
- (2) Las partículas β poseen masa despreciable muy cercana a la de un electrón y pueden presentar carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón, es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta 1 unidad su carga positiva y también 1 unidad su número de masa al transformar un neutrón en protón. La partícula β^+ o positrón, es emitida cuando un protón se convierte en neutrón, y es una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva, así el número atómico decrece 1 unidad cuando es emitida.
- (3) Los neutrones son partículas sin carga pero con masa de aproximadamente 1 u.m.a. Por tanto, los núcleos que pierden neutrones no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.
- (4) Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas con mucho menor longitud de onda y en consecuencia con mucho mayor energía que los rayos X, la luz o las ondas de radio. Tienen energías definidas debido a que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo. A menudo cuando los rayos γ se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por el núcleo al decaer son llamados fotones.

En un vacío perfecto, las radiaciones continuarán moviéndose indefinidamente, pero en un medio líquido, sólido o gaseoso, todas las formas de radiación pierden energía y son absorbidas. La energía transferida a la materia origina diversos eventos de ionización con los átomos que la constituyen, según el tipo de radiación y cantidad de energía disipada, lo que hace posible la detección de las reacciones.

Cuando la radiación incide sobre un electrón de los átomos que atraviesa, una cantidad de energía es transferida al electrón, el cual es disparado por el átomo en forma de un ión negativo. El átomo permanece como un ión positivo y de esta manera se forma un par de iones. La ionización específica para cualquier radiación es definida como el número de pares iónicos producidos por cada minuto de trayectoria en un medio dado.

Las radiaciones pueden incidir sobre el núcleo también, y de hecho este tipo de eventos dan lugar a las reacciones nucleares. No obstante, si consideramos que el diámetro del núcleo es aproximadamente 10 mil veces menor al del átomo, podemos explicar por qué resulta mucho menos probable que un haz de radiaciones incida sobre el núcleo que sobre los electrones girando en órbitas alrededor suyo.

A continuación nos referiremos exclusivamente a las radiaciones electromagnéticas, debido a que el método empleado para llevar a cabo la experimentación de este trabajo se basa en la radiación γ .

Los rayos γ son emitidos por el núcleo cuando éste se encuentra en un estado de excitación y decae a un nivel inferior de energía. La emisión de rayos X tiene lugar cuando ocurre una transición entre un estado de excitación del átomo a otro de inferior energía, por el cambio de un electrón a una órbita interior. Como estos procesos ocurren entre dos niveles definidos de energía, las radiaciones resultantes tienen una dimensión energética específica. La energía de los rayos γ abarca un intervalo de keV a MeV, en tanto que aquellas de los rayos X, va de valores próximos a cero hasta 50 keV. El modo de interacción de los rayos X y γ con la materia es el mismo en esencia, difiriendo solamente en la cantidad de energía que disipan en la materia al ser absorbidos. La ionización específica promedio es de 1/100 de aquella causada por las partículas β^- , de manera que la mayor parte de la ionización causada por los rayos X o γ resulta ionización secundaria. Los tres mecanismos de interacción de la radiación electromagnética con la materia son:

(1) Efecto Fotoeléctrico.

El fotón interacciona con el absorbedor como un paquete de energía que es completamente absorbido. Este efecto tiene lugar cuando se trata de radiaciones electromagnéticas de baja energía. Como resultado de la energía absorbida, un electrón, llamado fotoelectrón, es lanzado fuera del átomo desde su órbita exterior al núcleo con una energía cuyo valor es dado por la relación:

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_{e.a.}$$

donde,

E_{e^-} , es la energía del fotoelectrón

E_{γ} , es la energía del rayo γ absorbido

y $E_{e.a.}$ es la energía del amarre del electrón lanzado.

El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando producción de pares iónicos. La vacante orbital es ocupada por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, es decir, de niveles de energía superiores, emitiéndose un rayo X con una energía específica igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones a ambos niveles. Pero, en vez del rayo X, esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía, mismo que es lanzado del átomo y se conoce como electrón Auger.

(2) Efecto Compton

Cuando un rayo γ tiene una mayor energía que en el caso previo, no es absorbido completamente en una coalisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, con mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a quienes transferirles su energía. La energía del rayo dispersado se obtiene por la relación:

$$E_{g_2} = E_{g_1} - E_{e.a.}$$

donde

E_{g_2} , es la energía del rayo dispersado,

E_{g_1} , es la energía del rayo incidente,

y $E_{e.a.}$, es la energía del amarre del electrón lanzado.

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger, igual que durante el efecto fotoeléctrico.

(3) Producción de pares.

Cuando la energía del rayo γ incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa y produce 2 partículas β , una negativa y otra positiva. Como se producen 2 masas de electrón, es necesaria al menos una energía equivalente a ellas ($2 \times 0.51 = 1.02$ MeV). Si la energía del rayo γ inicial es mayor que este valor del umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose ahora 2 rayos γ de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación, por lo que el proceso de aniquilación puede ser considerado hasta cierto punto como el inverso de la formación de pares.

De este modo, el efecto fotoeléctrico es el predominante de rayos γ con energías menores a 60 keV cuando atraviesan aluminio, y menores a 600 keV si el medio de absorción es plomo. El efecto Compton predomina para energías de rayos γ entre 60 keV y 1.5 MeV en aluminio, y entre 600 keV y 5 MeV en plomo. La producción de pares es el principal mecanismo de interacción para energías mayores al límite donde se produce principalmente el efecto Compton.³⁹

3.10 Métodos de injerto.

Diferentes métodos de irradiación de injertos.

Desde que se sabe que la radiación puede crear sitios activos en los polímeros, se han involucrado diferentes macromoléculas en numerosos procesos de radiación química

que pueden, en principio, conducir a la producción de copolímeros de injerto. Los métodos más destacados son:

- 1) Irradiación directa para el injerto de un monómero vinílico sobre un polímero
- 2) Injerto sobre polímeros preirradiados en presencia de oxígeno
- 3) Iniciación del injerto por radicales atrapados
- 4) Reticulación de dos polímeros diferentes

Cabe destacar que todos estos métodos involucran principalmente procesos con radicales libres.

Irradiación directa para el injerto de un monómero vinílico en un polímero.

La mayoría de las polimerizaciones iniciadas por radiación proceden por mecanismos de radicales libres y éstos últimos se originan por la radiólisis del monómero. Por otro lado, debido a que la radiación ionizante sobre la materia no es selectiva, cualquier sustancia que acompañe al monómero es también irradiada y en consecuencia contribuye a la iniciación de la homopolimerización del monómero. Si la mezcla de reacción se irradia mientras la conversión alcanza el 100%, el polímero resultante se reticula o se degrada dependiendo de su naturaleza química. En la figura 3.11 se ilustran las diferentes reacciones que pueden ocurrir durante la irradiación de la mezcla monómero-polímero.

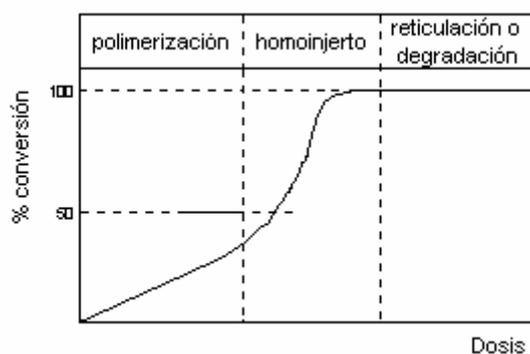


Figura 3.11 Reacciones esperadas por la irradiación de un monómero vinílico a diferentes dosis.

Por otra parte, si en lugar de irradiar un sistema que contenga solo un monómero se irradia un polímero A_p en presencia de un monómero B , el producto será un copolímero de injerto (o bloque). La reacción antes descrita puede esquematizarse de la siguiente manera:

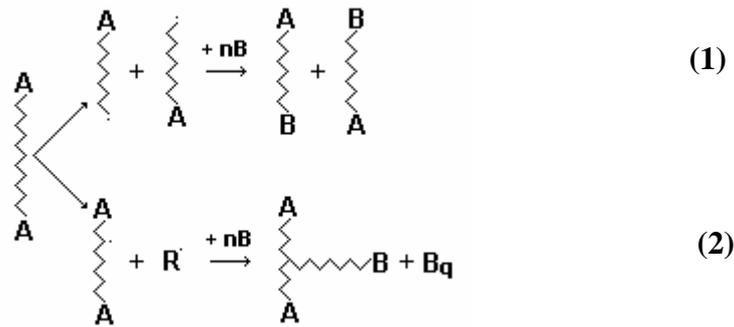


Figura 3.12 Posibles reacciones a ocurrir por el método de irradiación directa para el injerto de un monómero vinílico sobre un polímero. Aquí $\text{A}\text{---}\text{A}$ y $\text{---}\text{A}$ son radicales libres poliméricos derivados de A_p , y R es un radical de bajo peso molecular o bien, un átomo de hidrógeno.

Debido a que en la reacción (1) A_p es un polímero con tendencia a degradarse, el producto es entonces un polímero de bloque. Por otro lado, si A_p es un polímero con tendencia a reticularse durante la irradiación, se esperará que ocurra la reacción (2).

Además, el monómero B también forma radicales libres durante el proceso:



Y entonces, esta reacción da origen al homopolímero B_q .

Para reducir la cantidad de homopolímero formado durante la irradiación, es conveniente reducir la concentración de monómero B , disminuir la intensidad o la temperatura de irradiación o agregar inhibidores de polimerización. Se obtienen mejores rendimientos si el polímero A_p se hincha ligeramente en el monómero B que si se disuelve en un exceso del mismo (5).

Preirradiación oxidativa.

Este método se deriva directamente de la observación de que cuando se irradia un polímero A_p en presencia de oxígeno se forma el polímero peroxidado $A_p(O_2)$. Esto último se utiliza en la siguiente reacción para dar inicio a la polimerización de un monómero y producir copolímeros de injerto A_pB_q . De este sistema se originan dos diferentes situaciones, dependiendo de si las especies formadas en el polímero irradiado son diperoxidos o hidroperóxidos.

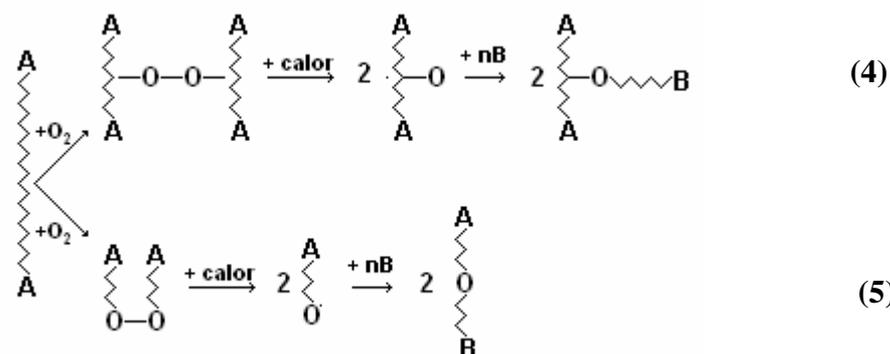


Figura 3.13 Posibles reacciones a ocurrir por el método de preirradiación oxidativa.

Nuevamente se espera la formación de copolímeros de injerto o de bloque vía la reacción (4) y (5) respectivamente, dependiendo de si el polímero A_p tiende a reticularse o a degradarse. En esta reacción no se presenta homopolimerización.

Las siguientes reacciones se esperan si la peroxidación de A_p produce hidroperóxidos:

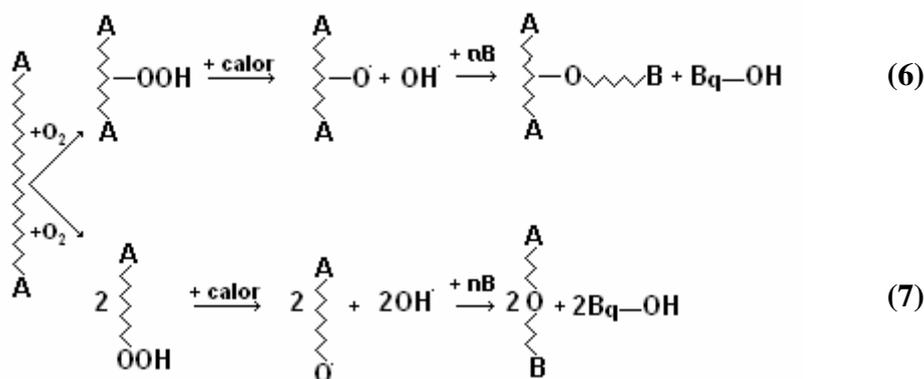


Figura 3.14 Reacciones esperadas a ocurrir en el caso de que la preirradiación de A_p produzca hidroperóxidos.

Iniciación del injerto por “radicales atrapados”.

En diferentes polímeros irradiados se ha podido detectar la presencia de radicales atrapados, que en su mayoría, son especies poliméricas que pueden utilizarse para iniciar la polimerización de injertos. Para este propósito, el polímero irradiado se pone en contacto con un monómero que se difunde dentro del polímero para que de este modo se encuentre con los radicales atrapados. Se asume que esta reacción dirige casi exclusivamente a la copolimerización de injerto y un poco a la homopolimerización, ya que puede realizarse a bajas temperaturas, con lo que la iniciación térmica se ve minimizada al igual que los procesos de transferencia de cadena. El porcentaje de injerto mediante este método depende directamente de la eficiencia de los radicales atrapados. Por consiguiente, este método se ve particularmente favorecido si el polímero es cristalino a la temperatura de irradiación. En general, el tiempo de vida de los radicales atrapados es mayor a bajas temperaturas, por lo que el porcentaje de injerto se incrementa cuando la irradiación se realiza a dichas temperaturas. Además, debido a que el tiempo de vida de los radicales es limitado, los rendimientos más altos se obtienen si el paso de injertado se realiza dentro de un tiempo corto después de la irradiación.

Reticulación de dos polímeros diferentes.

Éste es un método de radiación muy sencillo basado en la reticulación o entrecruzamiento de una mezcla de dos polímeros A_p y B_q . Si ambos polímeros tienden a entrecruzarse, se espera que ocurra lo siguiente:

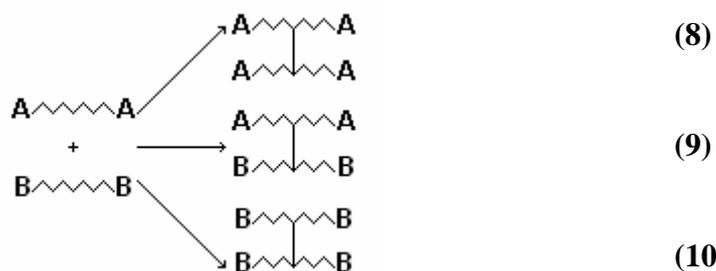


Figura 3.15 Reacciones esperadas a ocurrir en la reticulación de dos polímeros diferentes.

Si uno de los polímeros tiende a degradarse, digamos el polímero B_q , se espera la formación de estructuras injertadas tales como la que sigue a continuación.

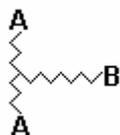


Figura 3.16 Polímero B injertado en polímero A.

Si ambos polímeros son del tipo que se degradan, el rendimiento de los copolímeros de injerto (o bloque) deben, en principio, ser bajos. Para favorecer la combinación de los fragmentos poliméricos formados, A_p y B_q , durante la radiólisis, las moléculas poliméricas deben permanecer muy cercanas las unas de las otras. Por lo que alternativamente, la reacción de injerto puede realizarse en solución.

Este método necesariamente produce estructuras reticuladas, además, ya que los fragmentos poliméricos A_p y B_q pueden combinarse con una probabilidad equitativa, la eficiencia del injerto no excederá el 30%.⁴¹

3.11 Espectroscopia FTIR-ATR.

La espectroscopia vibracional es de gran utilidad en la caracterización de polímeros. Específicamente hablando, la espectroscopia de IR se emplea para determinar la composición molecular de los polímeros analizando las vibraciones características de los grupos funcionales. La importancia de la espectroscopia vibracional radica en su selectividad y sensibilidad, la cual nos permite encontrar la relación entre las microestructuras y las propiedades macroscópicas de los polímeros. Para moléculas pequeñas que poseen N núcleos existen $3N-6$ vibraciones relativas. Los 6 grados de libertad asociados con el conjunto de traslaciones y rotaciones moleculares no se consideran como vibraciones. Sin embargo, los espectros que se obtienen para los polímeros no son tan complicados como podría esperarse considerando que la mayoría de los polímeros de interés poseen pesos moleculares muy elevados. De hecho, para polímeros infinitos que poseen conformaciones bien definidas, existen solamente $3N-4$ vibraciones ópticas activas, donde N se refiere al número de núcleos por unidad estructural equivalente (traslacionalmente hablando). Por ejemplo, para el polipropileno N es igual a 27, debido a que hay 9 átomos por cada unidad repetitiva y 3 unidades forman una unidad repetitiva translacionalmente equivalente. En la literatura se muestran varios ejemplos de polímeros con características espectroscópicas bien definidas que se deben a interacciones entre las cadenas; cuando las bandas son difíciles de observar se

debe suponer que las interacciones intermoleculares son mucho más débiles que las intramoleculares o, que existe un desorden estructural tal, que provoca esto. Sin embargo, existen perturbaciones extremadamente bien definidas debidas a puentes de hidrógeno como sucede con los polipéptidos, por ejemplo; en este caso, existen tanto un orden tridimensional como interacciones fuertes tales que las perturbaciones características son fáciles de observar. La naturaleza de las interacciones intermoleculares puede estudiarse analizando la frecuencia y la intensidad de las vibraciones externas de la celda unitaria. Estas vibraciones moleculares, características de los movimientos de un segmento activo de la cadena, generalmente aparecen en una región de baja frecuencia, en la región del IR lejano, $<100\text{ cm}^{-1}$. La cantidad de energía absorbida de luz infrarroja por una muestra es medida en forma de calor por los equipos llamados espectrómetros de infrarrojo, los cuales se identifican bajo las siglas FTIR que indican que el equipo está diseñado con la aplicación de Transformadas de Fourier en el dispositivo que mide la cantidad de calor y no con un termopar como el utilizado en los primeros espectrómetros llamados de dispersión. Estos equipos han mejorado las señales, haciendo estas mediciones menos laboriosas. Una variante actual en estos equipos es la ATR (Attenuated Total Reflection-Infrared) que responde a una variación de operación del equipo siendo un dispositivo que sirve para optimizar la incidencia de la luz infrarroja en muestras principalmente sólidas y en películas no transparentes. En resumen, el uso de la espectroscopia vibracional, más específicamente hablando la espectroscopia IR, está bien establecida para los estudios de composición química. La ventaja principal de esta técnica espectroscópica como herramienta morfológica es su extrema selectividad. A diferencia de otras técnicas de difracción, las cuales dependen en amplios términos del orden o desorden, la espectroscopia vibracional es característica de la conformación de la cadena. La espectroscopia de infrarrojo ha hecho contribuciones significativas en la caracterización de interacciones moleculares específicas y parámetros estructurales, como conformaciones en la cadena y empaquetamientos en mezclas de polímeros.⁴²

3.12 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la pérdida de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen, sin embargo, cambios térmicos

que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico. Con esta técnica conocemos la estabilidad térmica de la muestra, la composición de la muestra en relación con su comportamiento térmico, la formación de compuestos intermedios y productos de reacción, la determinación del residuo y la velocidad de descomposición de la sustancia o productos de reacción.⁴²

3.13 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina, o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material.

La técnica de calorimetría diferencial de barrido está diseñada para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calórico diferencial requerido para mantener una muestra de material, y una referencia inerte a la misma temperatura. Esta temperatura está normalmente programada para barrer un rango de temperatura aumentada linealmente a una velocidad preestablecida.

Lo que diferencia a la técnica de DSC de otros análisis térmicos, es que en ésta la muestra y la referencia son calentadas mediante elementos calefactores individualmente, lo que hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Este sistema está dividido en dos bucles distintos; uno de estos bucles controla la temperatura media, de forma que la temperatura T_p de la muestra y de la referencia aumenta a una velocidad predeterminada, la cual es registrada. El segundo bucle tiene como función asegurar el que se modifique la potencia de entrada, a fin de anular una posible diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia que pueda suceder debido a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra. En esto consiste el “balance nulo” de temperatura. De este modo, las temperaturas de los portamuestras se mantienen iguales mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora. La señal producida es proporcional a la diferencia del calor de entrada a la muestra y a la referencia, dH/dt , es enviada al registrador.

La figura 3.17 nos muestra un termograma ideal que representa el registro del calor diferencial de entrada dH/dt , frente a la temperatura.

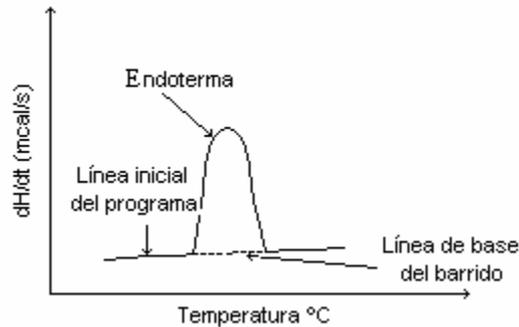


Figura 3.17 Termograma ideal de DSC.

En esta técnica la masa térmica de los portamuestras de referencia y de la muestra es mínima, la resistencia térmica se reduce al mínimo posible y se emplea un bucle especial (“bucle de elevada ganancia” en circuito cerrado), para el control diferencial de potencia. Estas medidas aseguran que la respuesta del sistema sea rápida. Por tanto, es válido suponer que los portamuestras de referencia y de la muestra se encuentran a la misma temperatura T_p . La respuesta del sistema depende de la resistencia térmica entre los portamuestras y su entorno, R , pero no se ve afectada por un cambio producido en la muestra. Asimismo, si la velocidad de barrido es moderada, un pequeño cambio en el peso de muestra en íntimo contacto con el crisol, da lugar a que la resistencia térmica de la muestra y del crisol, R , sea muy pequeña comparada con la resistencia térmica R_o entre el crisol y el portamuestras.⁴³

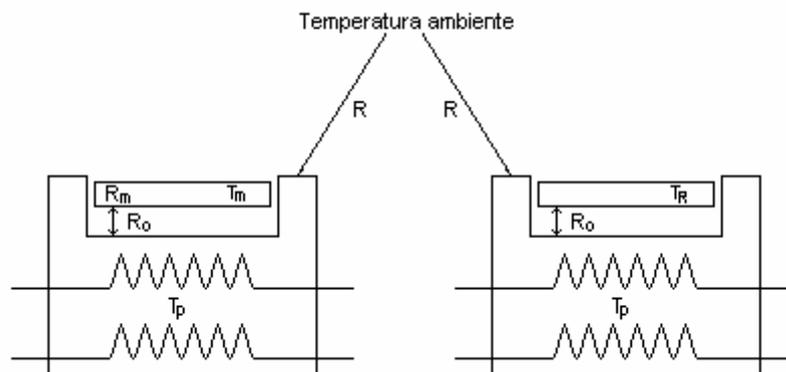


Figura 3.18 Resistencias térmicas en el sistema DSC.

3.14 Hinchamiento.

Los hidrogeles son capaces de captar grandes cantidades de agua, manteniendo su estructura tridimensional, en cantidades que dependen de la hidrofiliidad de los polímeros constituyentes. Este proceso además es reversible y dependiente de las condiciones ambientales. Esta propiedad de absorción desorción reversible de disolventes, se emplea para controlar la liberación de fármacos y es por ello que los hidrogeles se consideran como sistemas eficientes de liberación controlada como ya se había mencionado anteriormente³⁷. Por este motivo es importante en las etapas preliminares de formulación de los hidrogeles, caracterizar sus propiedades de hinchamiento en función de diferentes variables ambientales. El mecanismo por el que los polímeros son capaces de absorber tanto volumen de soluciones acuosas no es solamente físico, sino que depende de la naturaleza química del polímero. Las fuerzas que contribuyen al hinchamiento de los polímeros entrecruzados son la energía libre de mezcla y la respuesta elástica del entrecruzamiento, aunque también existen polímeros que presentan en su estructura unidades ionizables⁴⁴. Algunas aplicaciones tienen que ver con el desarrollo de nuevas aplicaciones industriales en el área de la ingeniería eléctrica y de las telecomunicaciones, ya que se están empezando a emplear en los materiales de recubrimiento de cables eléctricos, cables telefónicos y de fibra óptica, creando una capa aislante que en caso de rotura en el cable evita problemas de cortos circuitos, dentro de otros; y en la industria alimentaria mediante la elaboración de bandejas de envase para retener el líquido que contenga el alimento y así mantener la calidad de los productos durante un mayor período de tiempo.

La técnica de hinchamiento se utiliza con frecuencia para determinar el parámetro de solubilidad de los polímeros. Se basa en evaluar el hinchamiento del polímero en una serie de disolventes de parámetros de solubilidad conocidos. Se supone que se alcanzará el máximo hinchamiento cuando el parámetro de solubilidad del disolvente sea igual al del polímero. El hinchamiento define la capacidad de penetración de las moléculas de disolvente en el polímero, dependiendo del grado de entrecruzamiento del polímero, de su naturaleza y de la naturaleza del disolvente, entre otros factores.^{45,46}

3.15 Ángulo de contacto.

El ángulo de contacto es una medida cuantitativa de la capacidad de un sólido para ser humedecido por un líquido. Geométricamente, éste se define como el ángulo formado por un líquido en el límite de tres fases, es decir, donde un líquido, un gas y un sólido se intersectan de acuerdo a la siguiente figura.

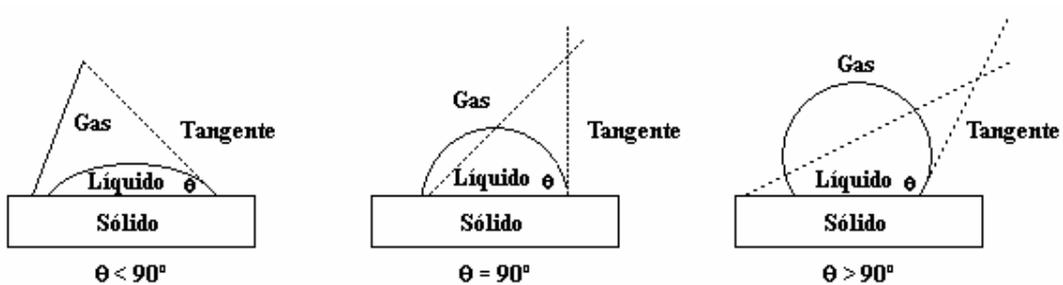


Figura 3.19 Definición geométrica de ángulo de contacto.

En la figura 3.19 se puede apreciar que los valores bajos de θ indican que el líquido se extiende sobre el sólido o, dicho de otro modo, el sólido se humedece bien, mientras que los valores altos indican que la capacidad de adherencia del líquido es pobre. De esta forma podemos decir que si $\theta < 90^\circ$ el líquido puede mojar al sólido, si $\theta > 90^\circ$ se dice que el líquido no tiene la capacidad para humedecer al sólido y, entonces un ángulo de contacto igual a cero representa una capacidad total del sólido para humedecerse.

De acuerdo al método empleado en la medición, existen dos tipos de ángulo de contacto, el estático y el dinámico. De igual forma existen dos técnicas para medir el ángulo de contacto en sólidos no porosos que son goniometría y tensiometría. La goniometría implica la observación de una gota del líquido en la superficie del sólido, y la tensiometría consiste en medir las fuerzas de interacción superficiales cuando un sólido entra en contacto con un líquido⁴⁷.

4. Sección Experimental

4.1 Reactivos.

AAc (ácido acrílico)	Aldrich
Acido cítrico	Aldrich
Fosfato de sodio dibásico	Aldrich
Hexano	Baker
Metanol	Baker
NIPAAm (N-isopropilacrilamida) 97%	Aldrich
PP (polipropileno)	PEMEX
Tolueno	Baker

4.2 Método experimental, equipos y caracterización.

El monómero de N-isopropilacrilamida (NIPAAm, 97%) fue purificado por recristalización de una mezcla hexano/tolueno (1/1 v/v). El ácido acrílico (AAc) fue purificado mediante una destilación a presión reducida con la finalidad de eliminar humedad e inhibidor antes de ser empleado en la síntesis. Las películas de polipropileno (PP) con un espesor de 60 μm y un área de 1 x 5 cm^2 fueron purificadas mediante agitación en metanol y secadas al vacío para eliminar residuos de disolvente y humedad antes de ser injertadas con AAc.

4.21 Preparación de las películas para irradiación.

1. La película de PP o PP-g-AAc se pesa y el peso registrado es el peso inicial de la película.
2. La película se introduce dentro de un tubo de ensayo PYREX para hacer una ampolla.

4.22 Irradiación de la película.

La ampolla se manda irradiar con rayos gamma en presencia de aire a una dosis determinada (ver sección 5.1 y 5.2) e intensidad de dosis de 2.4 kGy/h correspondiente a la posición 9 del irradiador Gammabeam 651-PT, Nordion International Inc. que se muestra en la figura 4.1.

Esquema del GAMMABEAM 651-PT

Aquí se localiza, desde 1986, el irradiador GAMMABEAM 651-PT de alta intensidad y dosis variable

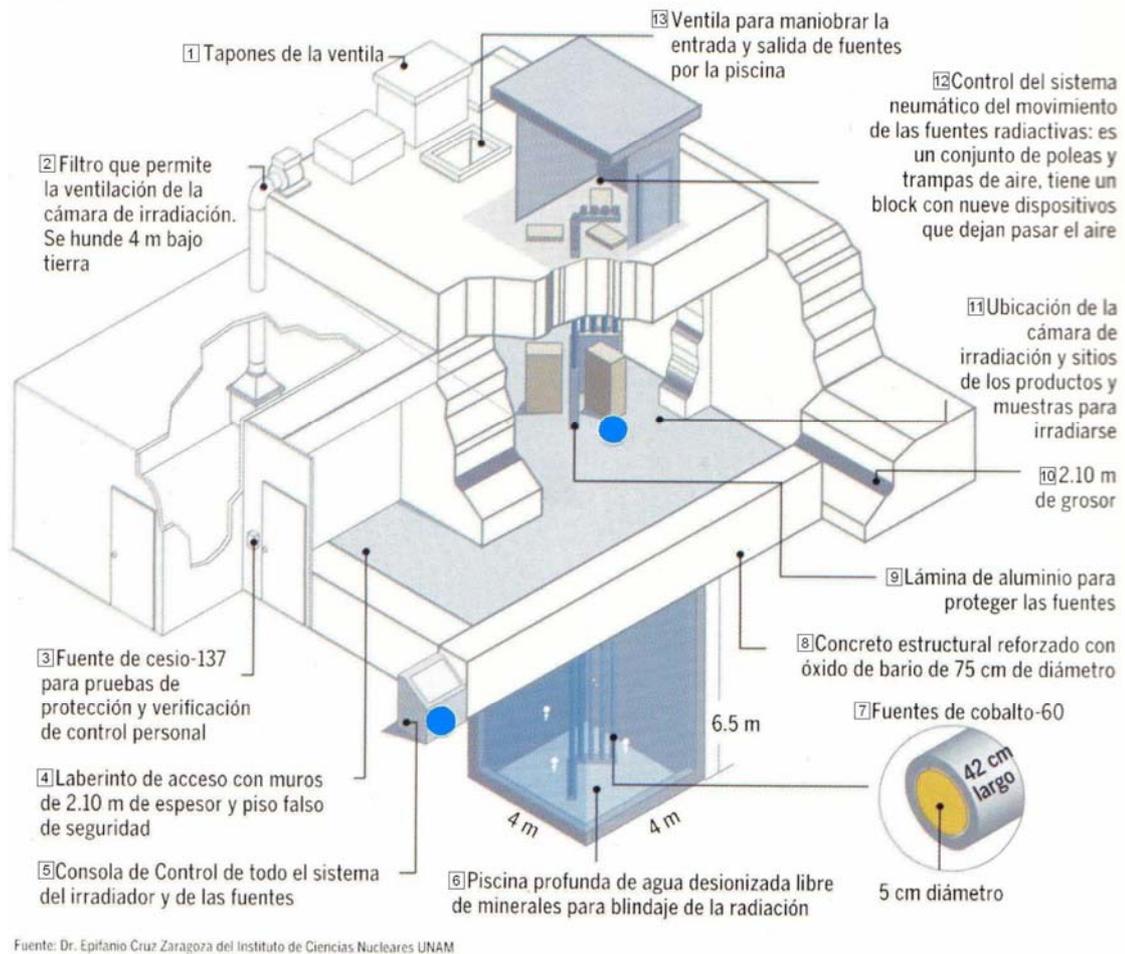


Figura 4.1 Esquema del Gammabeam 651-PT.

4.23 Preparación de la muestra para injertar AAc sobre películas de PP.

1. Una vez irradiada la ampolla que contiene la película de PP se le adicionan 3.6 mL de AAc y 5.4 mL de agua destilada para completar 9 mL de solución 5.8 M AAc/H₂O (40% V/V AAc/H₂O), de manera que la película quede totalmente cubierta por la solución.
2. Se elimina el O₂ de la ampolla mediante 20 minutos de burbujeo con Ar.
3. Una vez libre de O₂, la ampolla se coloca dentro de un baño maría a un tiempo y temperatura determinados (ver sección 5.1).

4. Después del tiempo de reacción determinado, la ampolleta se abre para extraer la película. El homopolímero formado se remueve con agitación constante en agua durante aproximadamente 4 horas, renovando el agua cada hora.
5. La película se seca al vacío y se determina su peso el cual se registra como el peso final de la película para determinar el porcentaje de injerto como:

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

donde,

W_i = peso inicial de la película expresado en gramos.

W_f = peso final de la película expresado en gramos.

4.24 Preparación de la muestra para injertar NIPAAm sobre películas de PP-g-AAc.

1. Una vez irradiada la ampolleta que contiene la película de PP-g-AAc, se le adicionan 10 mL de solución 1M de NIPAAm de manera que la solución cubra completamente la película.
2. Se elimina el O₂ presente mediante 20 minutos de burbujeo de Ar.
3. La ampolleta se coloca dentro de un baño maría a un tiempo y temperatura determinados (ver sección 5.2).
4. Posterior al tiempo de reacción en el baño maría, la ampolleta se abre para extraer la película. El homopolímero formado se remueve con agitación en agua durante aproximadamente 4 horas, renovando el agua cada hora.
5. La película se seca al vacío y se determina su peso, el cual se registra como el peso final de la película para determinar el porcentaje de injerto como se indicó en el paso 5 de la sección 4.23.

4.25 Determinación del hinchamiento límite.

1. Se pesa la película de PP-g-AAc o (PP-g-AAc)-g-NIPAAm y el peso se registra como el peso inicial de la película.
2. La película se sumerge en un frasco que contenga agua destilada a temperatura ambiente.

3. El frasco que contiene la película se mete a un baño maría a temperatura controlada a 25 °C el cual se extrae del baño maría cada 15 minutos y se pesa, cuyo peso se registra como el peso final de la película al tiempo t durante el que se dejó hinchar.
4. Se determina el porcentaje de hinchamiento como se menciona a continuación y se grafica contra el tiempo.

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

donde,

W_i = peso inicial de la película expresado en gramos.

W_f = peso final de la película hinchada en el tiempo t expresado en gramos.

4.26 Preparación de las soluciones amortiguadoras para las pruebas del efecto de respuesta al pH y la determinación del pH crítico de solución por hinchamiento.

1. Se preparan 600 mL de solución 0.2 M de fosfato de sodio dibásico y 400 mL de solución 0.1 M de ácido cítrico.
2. Se vierten en frascos ámbar las cantidades de cada una de las soluciones anteriores como se indica en la tabla 4.1.

No. frasco	Fosfato de sodio dibásico (mL)	Ácido cítrico (mL)	pH teórico
1	2	98	2.2
2	20.55	79.45	3.0
3	46.75	53.25	4.6
4	55.75	44.25	5.4
5	60.45	39.55	5.8
6	66.10	33.90	6.2
7	82.35	17.65	7.0
8	97.25	2.75	8.0
9	100	0	9.0

Tabla 4.1 Preparación de las soluciones amortiguadoras.

4.27 Efecto de respuesta al pH.

1. Se utilizan dos soluciones amortiguadoras: la de pH más ácido (2.2) y la de pH más básico (8.0), las cuales se mantienen en un baño maría a temperatura controlada de 25 °C.
2. La película de PP-g-AAc o (PP-g-AAc)-g-NIPAAm se sumerge en la solución amortiguadora de pH=2.2 y después en la de pH=8.0 durante el tiempo de hinchamiento límite determinado para cada caso (ver sección 5.3 y 5.4), se seca superficialmente y se pesa cada vez que se extraiga de cada solución.
3. Se repite el paso 2 hasta completar 8 pasos seguidos.
4. Se determina el % Hinchamiento como lo indica el paso 5 de la sección 5.25 y se grafica contra el tiempo.

4.28 Determinación de la temperatura crítica de solución (LCST) por el método de hinchamiento en agua.

1. Se pesa la película de (PP-g-AAc)-g-NIPAAm y el peso se registra como el peso inicial de la película.
2. La película se sumerge en agua destilada dentro de un frasco de vidrio, y éste a su vez se mantiene durante 1 hora (que es el tiempo de hinchamiento límite) en un baño maría a temperatura controlada en cada una de las siguientes temperaturas: 20°C, 25°C, 28°C, 29°C, 30°C, 31°C, 32°C, 33°C, 34°C, 35°C y 40°C.
3. Al término de cada tiempo de hinchamiento a determinada temperatura, la película se extrae del frasco que la contiene y se seca superficialmente con papel para pesarse, dicho peso se registra como el peso final de la película al tiempo que se dejó hinchar.
4. Finalmente se elabora una gráfica de % Hinchamiento vs. Temperatura para determinar la LCST a la mitad de la inflexión de la curva. El %Hinchamiento se determina como en el paso 5 de la sección 4.25.

4.29 Determinación del pH crítico de solución por el método de hinchamiento.

1. Se pesa la película de PP-g-AAc o (PP-g-AAc)-g-NIPAAm y el peso se registra como el peso inicial de la película.
2. La película se sumerge en el frasco que contenga la solución amortiguadora correspondiente: 2.2, 3.0, 4.6, 5.4, 5.8, 6.2 7.0, 8.0 o 9.0; el frasco se mantiene en un baño maría a temperatura controlada de 25°C. La película de PP-g-AAc debe permanecer 40 minutos en cada solución amortiguadora y la de (PP-g-AAc)-g-NIPAAm 1 hora, ya que a estos tiempos se logra el hinchamiento límite para cada sistema.
3. Al término de cada tiempo de hinchamiento, la película se extrae del frasco que la contiene y se retira el excedente de agua con papel y se pesa, dicho peso se registra como el peso final de la película al tiempo de hinchamiento t y se determina el % Hinchamiento como en los pasos anteriores.
4. Se elabora la gráfica de % Hinchamiento vs. pH para determinar el pH crítico de solución a la mitad de la inflexión de la curva.

4.30 Medición del ángulo de contacto para determinar la LCST y el pH crítico de solución.

La medición del ángulo de contacto se llevó a cabo en un equipo DSA 100 Drop Shape Analyser, KRÜSS como se muestra en la figura 4.2.



Figura 4.2 Equipo DSA 100 Drop Shape Analyser, KRÜSS.

1. Se enciende el equipo de ángulo de contacto y se revisa que haya paso de luz, así como también que el ángulo de inclinación del prisma esté en 2°.
2. Inmediatamente después, se enciende el equipo de cómputo y se abre el programa "Drop Shape Analysis 1.0". Para visualizar la imagen de la muestra se presiona con el ratón el icono con la cámara de video "Acquire".
3. En el menú "Opciones" se selecciona "Drop Type", posteriormente "Subtype" y por último "Normal Sessile Drop".
4. Se prepara la jeringa con agua destilada o con la solución amortiguadora correspondiente para determinar, ya sea la LCST o el pH crítico, respectivamente.
5. Se presiona con el ratón en la ventana FG (video image).
6. Los ejes "x" y "y" se mueven manualmente hacia una posición central.
7. El eje "z" se mueve también manualmente, de tal forma que la muestra se localice más abajo que el plano de iluminación de la cámara.
8. La iluminación se regula para obtener un medio luminoso; el cambio de brillo debe apreciarse en el monitor.
9. La base en donde se localiza la muestra se mueve hasta que ésta aparezca en la imagen de la cámara y llene la sección baja de la imagen como máximo hasta la mitad.
10. La iluminación y la elevación se ajustan manualmente durante el proceso.
11. La aguja se mueve de tal forma que ésta se encuentre justo arriba de la muestra. (Esto se realiza con la perilla localizada sobre el brazo que sostiene la jeringa). La distancia que hay sobre la aguja y la muestra se revisa directamente.
12. El zoom (acercamiento) se regula hasta que la aguja ocupe un máximo del 10% del cuadro.
13. El enfoque se ajusta de manera que los márgenes de la aguja estén lo suficientemente bien definidos o claros.
14. Con el ratón se presiona la ventana que nos da opción para corregir ajustes de imagen. El campo "Median" aparece en color verde y el valor numérico que aparece allí debe ser tan grande como sea posible.
15. La gota se modula manualmente, procurando que el tamaño no varíe demasiado.
16. Cuando la gota es depositada sobre la muestra se presiona el símbolo de la línea base que se determina automáticamente.

17. En el menú se abre “Profile” y se selecciona “Contact Angle Using” para después seleccionar “Circle Fitting” y así poder obtener el ángulo de contacto de la gota con respecto a la muestra. El tiempo en el que se realiza este paso y el anterior no debe variar cada vez que se lleven a cabo.
18. Después de estos pasos se cambia la temperatura mediante la adaptación de un baño maría a temperatura controlada o se cambia la solución amortiguadora contenida en la jeringa, según se desee determinar la LCST para el primer caso, o el pH crítico para el segundo.
19. Finalmente, los resultados se pueden ver presionando con el ratón la opción “Result Window”. (Esta aplicación puede permanecer abierta todo el tiempo que dure la determinación).

4.31 Caracterización por FTIR-ATR.

La caracterización por espectroscopia IR se llevó a cabo en un equipo FTIR Perkin Elmer 1600, ATR (ZnSe), el cual se muestra en la figura 4.3.



Figura 4.3 Equipo FTIR Perkin Elmer 1600, ATR (ZnSe).

1. Se enciende el equipo FTIR Perkin Elmer 1600.
2. La muestra se coloca sobre la celda de ATR (ZnSe) la cual se monta en el equipo. En el caso de pAAc y pNIPAAm, las muestras se disuelven con un poco de metanol sobre la celda dejando que éste se evapore.
3. Las muestras se corren en un intervalo de número de onda de 700 cm^{-1} a 4400 cm^{-1} .

4.32 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA).

La caracterización por análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TGAQ50, TA Instruments, como el que se muestra en la figura 4.4.

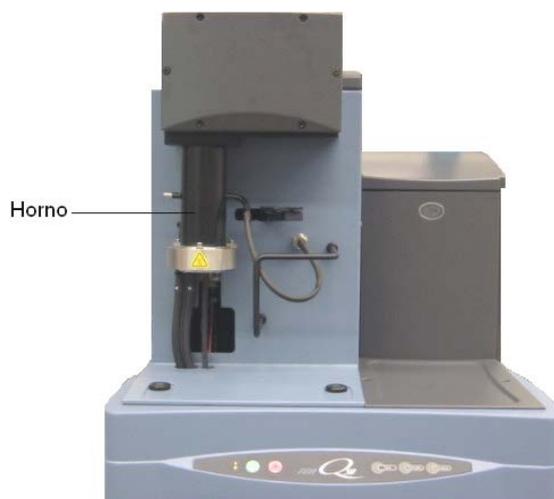


Figura 4.4 Equipo TGAQ50, TA Instruments.

1. Se enciende el equipo TGAQ50 (TA Instruments) y posterior a ello se enciende también el equipo de cómputo.
2. Para calibrar el equipo es necesario poner una charola vacía y limpia en la plataforma correspondiente. Posteriormente se tara la charola vacía.
3. En la charola vacía se pone una muestra de alambre de referencia de 5 mm de longitud que sirve para calibrar la temperatura.
4. Se pesan entre 10 y 20 mg de muestra.
5. Se coloca la muestra en el portamuestras a una velocidad de barrido de 10°C por minuto y un intervalo de temperatura de 0 a 600°C con un flujo de nitrógeno de 60 cm³ por minuto.
6. Durante el experimento se registra el termograma correspondiente a la muestra que se está analizando del cual se obtiene la temperatura a determinado porcentaje de descomposición.

4.33 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La caracterización por calorimetría diferencial de barrido se realizó en un equipo DSC 2010 Differential Scanning Calorimeter, TA Instruments como se muestra en la figura 4.5.

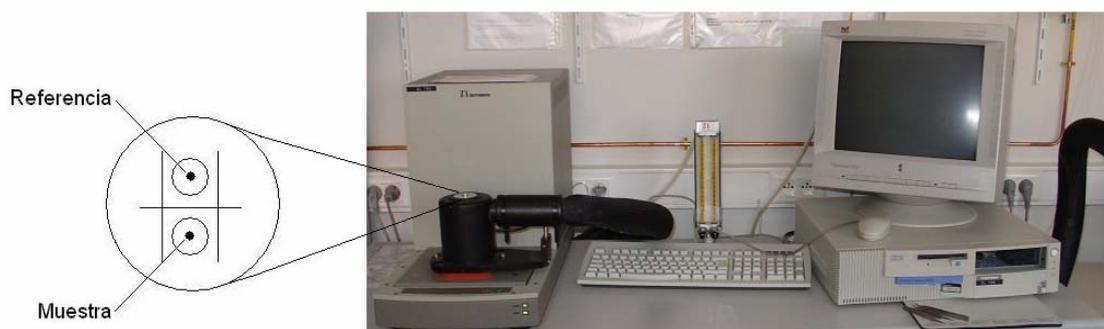


Figura 4.5 Equipo DSC 2010 Differential Scanning Calorimeter, TA Instruments.

1. Primeramente, se enciende el equipo DSC 2010 Differential Scanning Calorimeter y posteriormente el equipo de cómputo.
2. Se calibra el equipo de DSC mediante el calentamiento de una muestra de indio (In) que se lleva hasta su punto de fusión; este valor se compara con el punto de fusión teórico y la diferencia entre ambos valores se utiliza para calibrar la temperatura.
3. Se pesan entre 5 y 10 mg de muestra en un crisol hermético de aluminio el cual se encapsula por medio de una prensa.
4. Para tener una referencia se encapsula también un crisol hermético de aluminio sin contenido alguno.
5. La muestra y la referencia se colocan dentro del equipo como se indica en la figura 4.5 y se mandan correr a una velocidad de barrido de 10°C por minuto y un intervalo de temperatura de -50°C a 300°C en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 60 cm^3 por minuto.
6. Durante el experimento el equipo registra un termograma del cual se obtienen la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) de la muestra.

Nota: Las muestras de pAAc y pNIPAAm se hinchan en agua previamente a ser analizadas por DSC.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Injerto de AAc sobre películas de PP (PP-g-AAc).

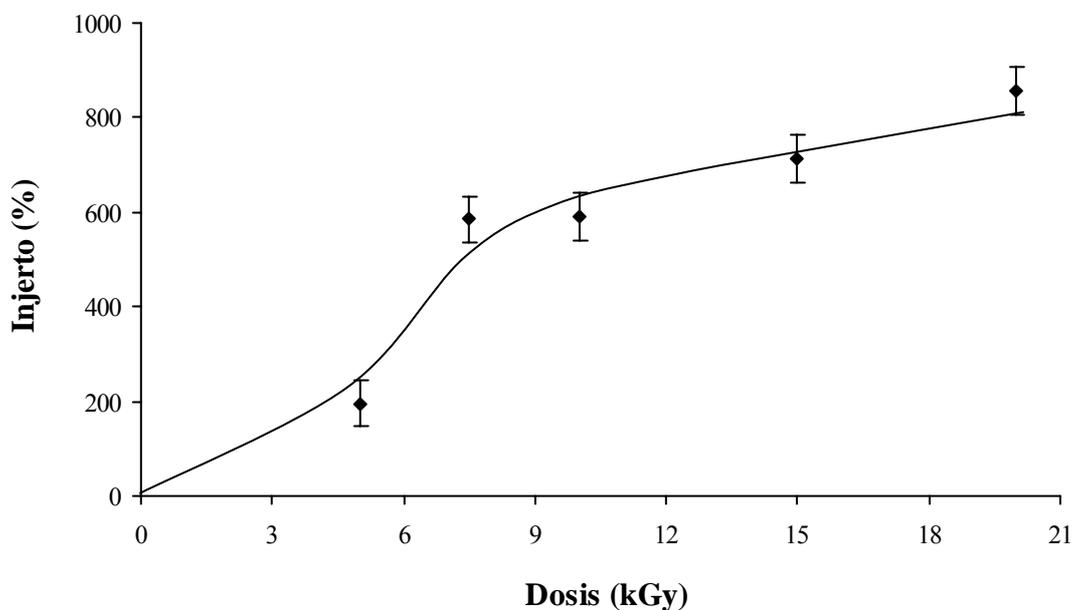


Figura 5.1 % Injerto de AAc en PP en función de la dosis de preirradiación, T= 50°C, tiempo de reacción de 1h e I= 2.4 kGy/h.

La figura 5.1 muestra gráficamente el porcentaje de AAc injertado sobre películas de PP en función de la dosis de preirradiación. A 5 kGy el injerto de AAc es de 196%, a 7.5 kGy el injerto se incrementa hasta el 585%, a 10 kGy el injerto correspondiente es de 590%, a 15 kGy el injerto es de 712% y finalmente a 20 kGy es de 850%. El aumento del injerto de AAc sobre las películas de PP con el incremento de la dosis está justificado por la formación de grupos peróxido e hidroperóxido que es favorecida a mayores dosis de preirradiación, ya que con el calentamiento estos grupos sufren el rompimiento de los enlaces O-O y O-O-H para formar radicales peróxido que son los que atacan al AAc para formar enlaces covalentes con éste (ver mecanismo de reacción)^{17,41}. Claramente se muestra en la gráfica que de 5 a 7.5 kGy el incremento de AAc injertado es mayor que de 10 a 15 kGy y que de 15 a 20 kGy, pues a dosis mayores la degradación compite con la recombinación de radicales primarios, ya que al haber una alta concentración de radicales éstos están más cercanos unos de otros y se recombinan, así no muchos de ellos pueden reaccionar con el O₂ presente para formar

peróxidos. Otra de las causas por la que a partir de 10 kGy el aumento de AAc injertado ya no es tan abrupto, es la formación del homopolímero de AAc que provoca que la concentración de monómero líquido que puede participar en el injerto disminuya. Por estas razones la dosis elegida para llevar a cabo los demás injertos de AAc sobre PP fue de 10 kGy, pues a dosis menores la cantidad de injerto es menos favorecida además de que fue más que suficiente para obtener injertos mayores a 400%.

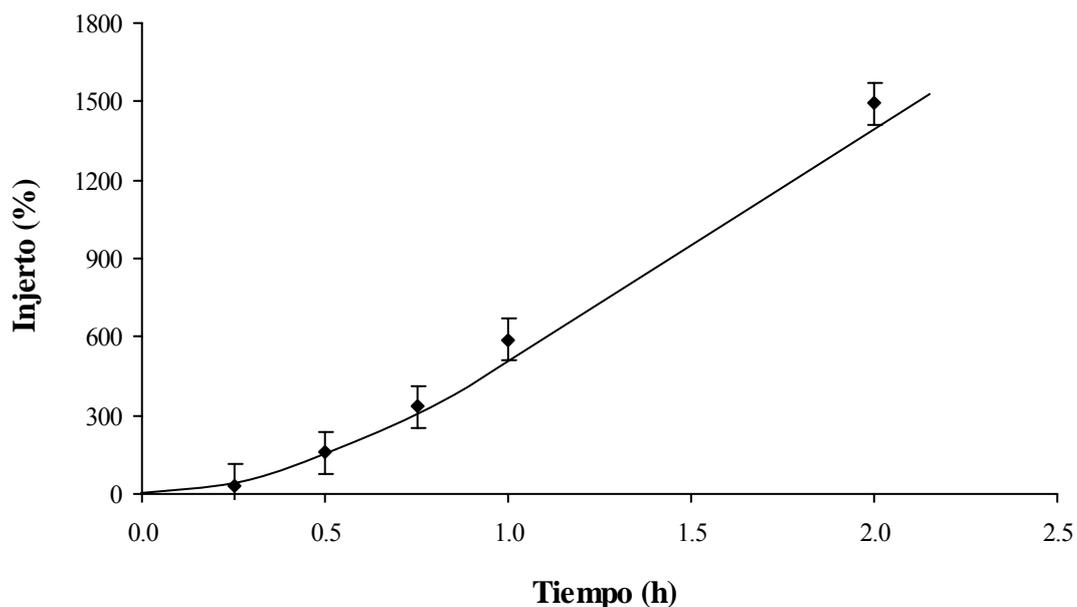


Figura 5.2 % Injerto de AAc en PP en función del tiempo de reacción, T= 50°C, D = 10 kGy e I= 2.4 kGy/h.

En la figura 5.2 se observa cómo el porcentaje de injerto de AAc sobre películas de PP se incrementa en función del tiempo de reacción. Esto ocurre porque los grupos peróxido e hidroperóxido formados durante la irradiación del PP dan paso a la formación de los radicales peróxido por el rompimiento de enlaces O-O y O-O-H con el calentamiento, por lo que entre más tiempo pasa damos lugar a que más radicales se formen y reaccionen con AAc⁴¹. Estos resultados nos indican que de haber probado con tiempos de reacción más largos hubiéramos obtenido injertos mayores hasta haber observado una meseta debida a que ya no fuera posible formar más radicales, sin embargo, los injertos de AAc mayores al 300% nos produjeron películas rígidas muy quebradizas y poco manejables, características poco deseadas en el trabajo experimental aunque útiles para realizar pruebas de hinchamiento. Esta rigidez se debe al impedimento estérico que resulta al aumentar el número de cadenas de AAc injertadas en la matriz de PP, pues pierden flexibilidad al formar puentes de hidrógeno entre ellas. Por lo anterior, el tiempo de reacción seleccionado para injertar películas de PP con AAc fue de 1 hora.

5.2 Injerto de NIPAAm sobre películas de PP-g-AAc (PP-g-AAc)-g.NIPAAm.

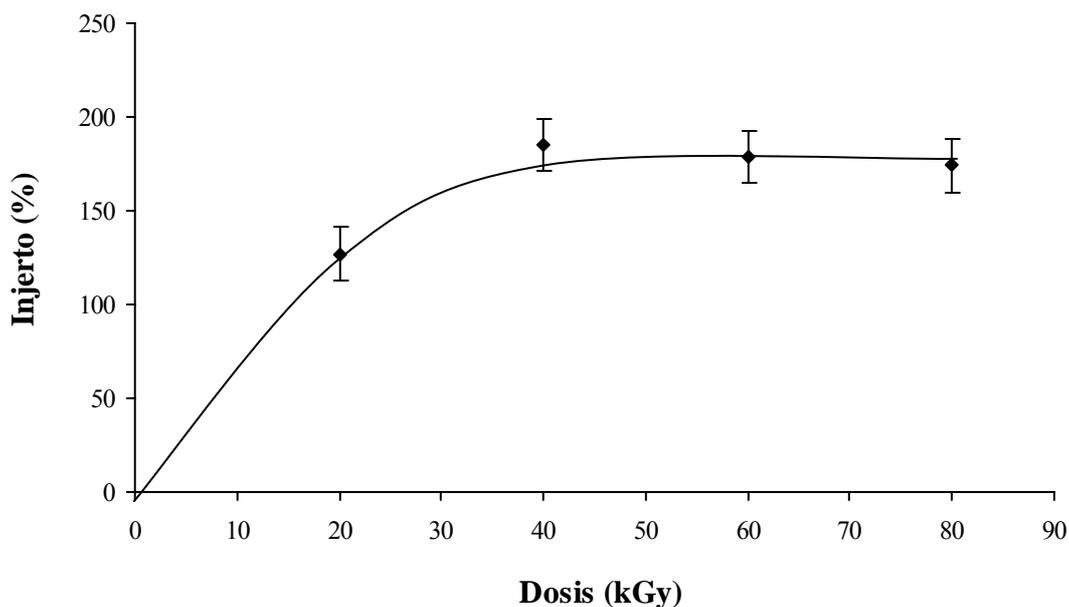


Figura 5.3 % Injerto de NIPAAm en PP-g-AAc (250% AAc) en función de la dosis de preirradiación, $T = 50^{\circ}\text{C}$, tiempo de reacción de 1h e $I = 2.4 \text{ kGy/h}$.

En la figura 5.3 observamos el porcentaje de NIPAAm injertado sobre películas de PP-g-AAc en función de la dosis de preirradiación. Cabe destacar que las películas de PP-g-AAc seleccionadas para llevar a cabo este segundo injerto fueron aquellas que contenían aproximadamente 250% de AAc, pues el método de preirradiación oxidativa mediante radiación ionizante no resultó ser muy reproducible en este caso, así que después de injertar varias películas de PP con AAc con tiempo de reacción de 1 hora y dosis de 10 kGy, las películas se agruparon según el porcentaje de injerto de AAc, siendo el grupo más numeroso las películas con el porcentaje de injerto antes mencionado. A partir de 40 kGy el porcentaje de injerto de NIPAAm es prácticamente constante, esto quiere decir que a partir de esta dosis la concentración de radicales es alta, lo que permite que un gran número de ellos se recombinen y no alcancen a reaccionar con O_2 para formar suficientes peróxidos que hagan incrementar el injerto de NIPAAm. Debido a esto, la dosis de preirradiación seleccionada para injertar NIPAAm en las películas de PP-g-AAc fue de 40kGy.

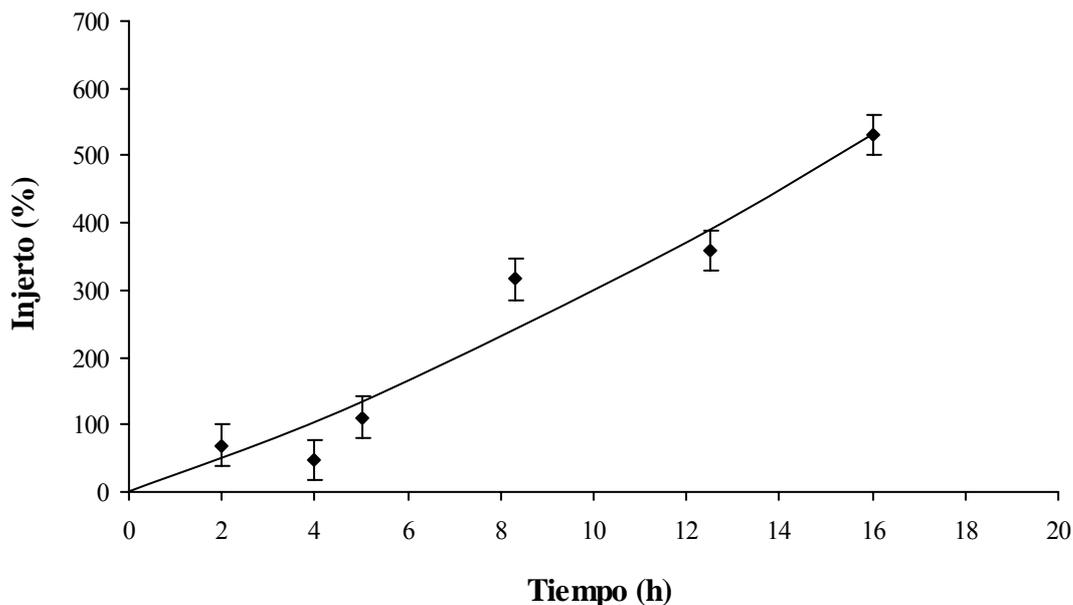


Figura 5.4 % Injerto de NIPAAm en PP-g-AAc (250% AAc) en función del tiempo de reacción, T= 50°C, D = 40 kGy e I=2.4 kGy/h.

La figura 5.4 corresponde al injerto en dos pasos de NIPAAm sobre películas de PP-g-AAc (250% de injerto), en este caso se preirradió a una dosis constante de 40 kGy, pues después de esta dosis ya no se observa cambio en el porcentaje de injerto. Observamos el incremento del injerto en función del tiempo de reacción a una temperatura de 50°C; dicho incremento se debe a que se forman los radicales peróxido que involucra la reacción durante el tiempo de calentamiento. En este caso se tiene una doble degradación, la primera es una degradación oxidativa al injerto de AAc en PP, y la segunda degradación es debida a la irradiación de PP-g-AAc en presencia de O₂, misma causa que se hace notar en la necesidad de mayores tiempos de reacción para obtener porcentajes de injerto iguales que las películas injertadas con AAc. Las películas con injertos superiores al 200% de NIPAAm resultaron ser rígidas y quebradizas por la falta de flexibilidad de las cadenas poliméricas al aumentar el número de éstas y por las interacciones intermoleculares e intramoleculares que resultan.

5.3 Determinación del hinchamiento límite.

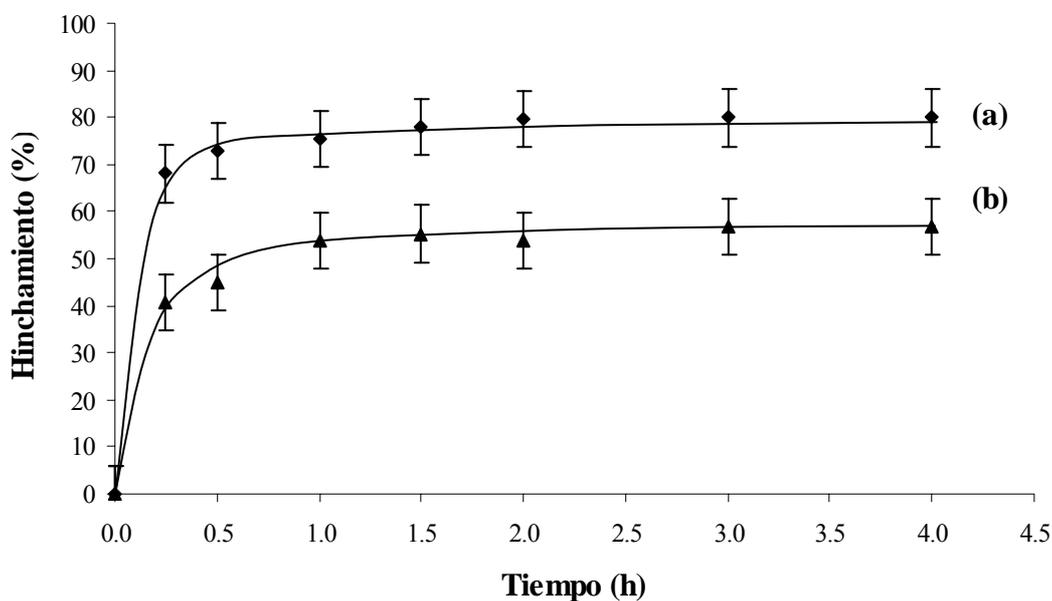


Figura 5.5 % Hinchamiento en agua como función del tiempo a 25 °C para películas con injerto de AAc en PP: (a) 910% y (b) 50% de injerto de AAc.

La figura 5.5 muestra los porcentajes de hinchamiento en agua destilada a 25°C para las películas de PP-g-AAc, se aprecia que para ambos sistemas el hinchamiento es rápido durante los primeros 15 minutos hasta que se alcanza el equilibrio en aproximadamente 40 minutos, después de dicho tiempo se hace notar una meseta en la cual se alcanza el hinchamiento límite y que se debe a que ya no es posible acomodar más moléculas de agua entre las cadenas de las películas de PP-g-AAc. Se hace evidente que la película (a) que contiene 910% de AAc alcanza mayores porcentajes de hinchamiento en agua que la película (b) que contiene 50% de AAc, lo que revela la hidrofiliicidad del pAAc³⁷ ya que a mayor cantidad injertada de éste mayor es la cantidad de agua absorbida por el sistema. Esta prueba nos ayudó a determinar el tiempo con el que se realizaron las pruebas de determinación de pH crítico por hinchamiento en agua y efecto de respuesta al pH, cuyos resultados se describen más adelante.

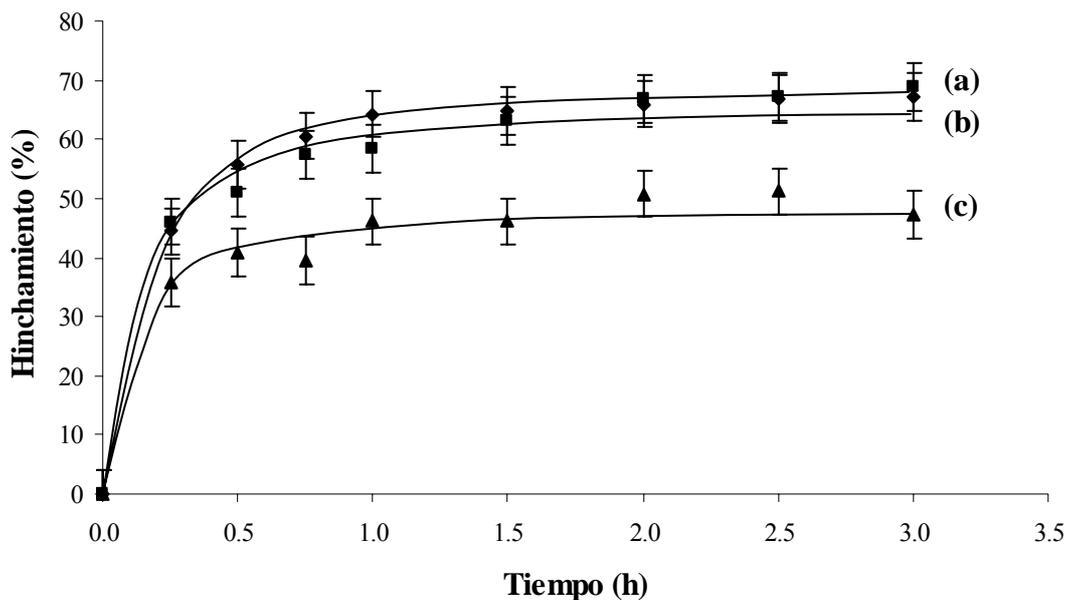


Figura 5.6 %Hinchamiento en agua como función del tiempo a 25 °C para los copolímeros de injerto de NIPAAm sobre películas de PP-g-AAc: **(a)** 280% AAc, 360% NIPAAm; **(b)** 1220% AAc, 50% NIPAAm; **(c)** 60% AAc, 190% NIPAAm.

La figura 5.6 muestra los porcentajes de hinchamiento en agua destilada a 25 °C de tres sistemas binarios (PP-g-AAc)-g-NIPAAm como función del tiempo de reacción. El hinchamiento es rápido durante los primeros 20 minutos y se va haciendo más lento hasta que se alcanza el equilibrio en aproximadamente 1 hora; esto es porque el hinchamiento inicial es un proceso que se debe principalmente a la penetración del agua en el copolímero de injerto a través de difusión y capilaridad para después ser absorbida por los grupos hidrofílicos y por los grupos amida a través de la formación de puentes de hidrógeno. El hinchamiento límite se aprecia bien en 1 hora, 20 minutos más de lo que tarda en alcanzar el equilibrio el sistema PP-g-AAc debido a que la hidrofiliidad del pAAc es mayor que la de la pNIPAAm^{24,37}. El hinchamiento límite encontrado en esta prueba nos ayudó a conocer el tiempo con el que se realizaron la determinación de la LCST y del pH crítico por hinchamiento, así como la prueba de efecto de respuesta al pH.

5.4 Determinación de la temperatura crítica de solución (LCST) por el método de hinchamiento en agua.

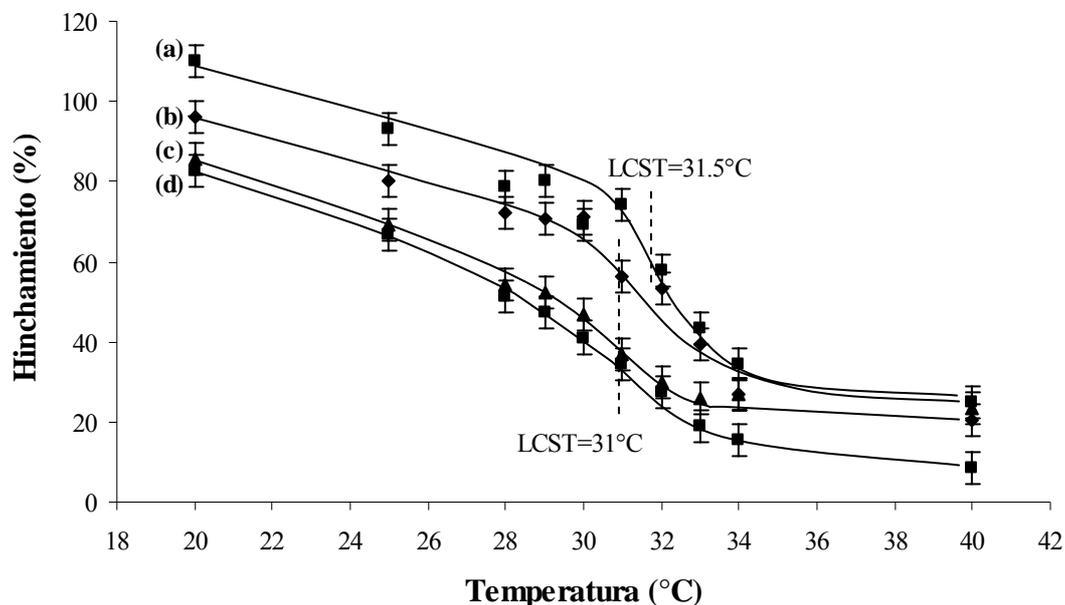


Figure 5.7 %Hinchamiento en agua como función de la temperatura para determinar la LCST de los copolímeros de injerto binario: (a) 270% AAc, 110% NIPAAm, (b) 40% AAc, 20% NIPAAm, (c) 70% AAc, 1050% NIPAAm, (d) 70% AAc, 840% NIPAAm.

La LCST se determinó por hinchamiento de cuatro sistemas binarios (PP-g-AAc)-g-NIPAAm con diferentes porcentajes de injerto empleando agua destilada a pH= 7 en un intervalo de temperatura de 20 a 40 °C y tiempo de hinchamiento de 1 hora. Ésta se obtuvo a la mitad de la inflexión de cada curva característica como se muestra en la figura 5.7. Se encontró la LCST entre 31 y 31.5 °C para los diferentes sistemas estudiados, lo cual significa que la variación en la proporción de los comonómeros modificó en 0.5 °C la LCST, además de que estos valores concuerdan con lo reportado en la literatura ⁷⁻¹⁰. Como puede apreciarse en la figura 5.7, los mayores porcentajes de hinchamiento alcanzados corresponden a las temperaturas más bajas, mientras que los menores corresponden a las temperaturas por arriba de la LCST, dicho comportamiento fue el esperado para un copolímero que contiene grupos con respuesta a la temperatura como lo es la pNIPAAm, ya que a temperaturas por debajo de la LCST se favorecen las interacciones hidrofóbicas entre los grupos hidrofóbicos y el agua (ver sección 3.2) y el sistema se hincha, sin embargo al aumentar la temperatura por arriba de la LCST el

copolímero de injerto se deshincha porque aunque su estructura se hace más ordenada, las moléculas de agua excluidas se desordenan y la entropía del sistema completo aumenta por lo que se vuelve más estable.²⁴

5.5 Determinación de la temperatura crítica de solución por el método de ángulo de contacto.

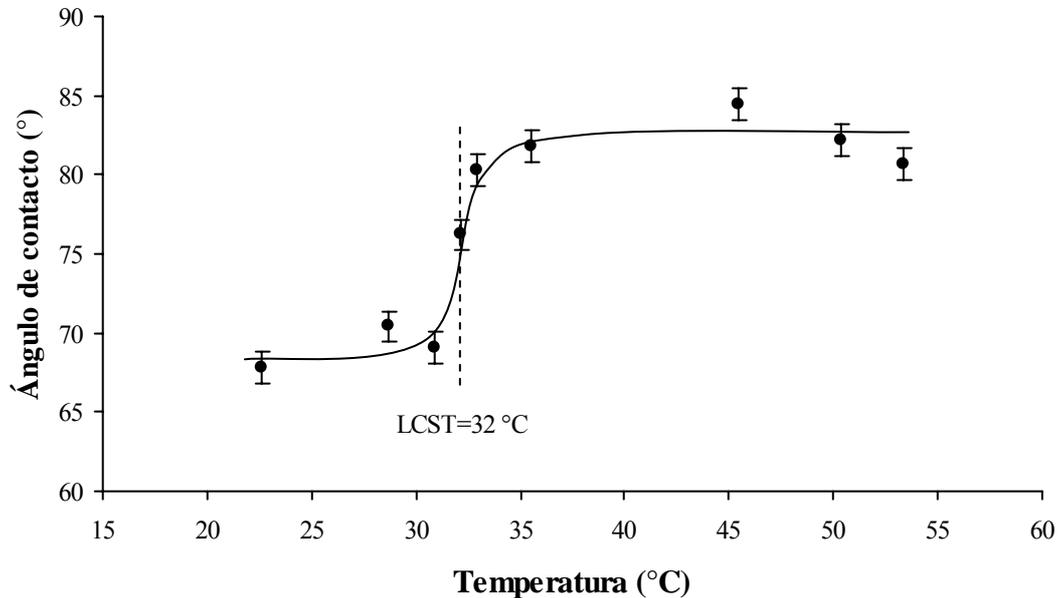


Figura 5.8 Ángulo de contacto de agua en función de la temperatura con el copolímero de injerto (PP-g-AAc)-g-NIPAAm con 70% AAc y 230% NIPAAm.

La figura 5.8 muestra la variación del ángulo de contacto entre el agua a pH=7 y la película de (PP-g-AAc)-g-NIPAAm con la temperatura. Como se puede apreciar la LCST se determinó en 32 °C, temperatura antes de la cual el ángulo de contacto formado es menor debido a que el líquido se extiende más sobre la película porque se favorecen las interacciones entre el agua y los grupos amida. Después de la LCST el agua pierde la capacidad de humedecer la película y entonces el ángulo de contacto va en aumento hasta que se vuelve constante, lo que ocurre debido a que después de los 32 °C se exponen más los grupos hidrofóbicos al ocurrir un cambio en la conformación estructural por el suministro de energía.

5.6 Determinación del pH crítico de solución por el método de hinchamiento.

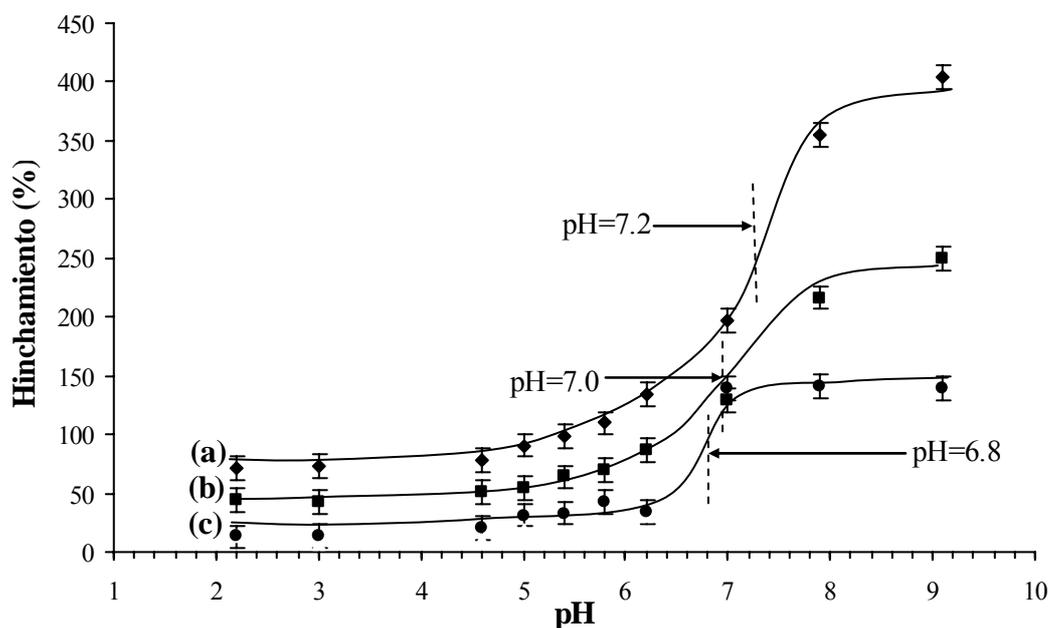


Figura 5.9 % Hinchamiento como función del pH para determinar el pH crítico de solución de películas de PP con diferentes porcentajes de injerto de AAc: (a) 920% AAc, (b) 570% AAc y (c) 50% AAc.

La figura 5.8 muestra la variación del porcentaje de hinchamiento en función del pH para determinar el pH crítico de solución para películas de PP con diferentes injertos de AAc. Se observa que después del pH crítico (determinado de 6.8 a 7.2) los porcentajes de hinchamiento son mayores, ya que a partir de este punto los grupos ionizables que son los grupos carboxílicos se desprotonan al estar por arriba del valor de su pK_a (≈ 4.3), lo que causa que la densidad de carga aumente y que las cadenas de pAAc se repelan y la hidrofiliidad aumente provocando que las películas se hinchen. Esta prueba nos permite observar que la proporción de AAc modifica el pH crítico de solución, pues a mayor cantidad de AAc injertado en PP corresponde un valor de pH crítico más alto, lo que puede interpretarse en función de las interacciones que existen entre las cadenas poliméricas. La relación de porcentaje de hinchamiento a $pH = 9.1$ y a $pH = 2.2$ es mayor para la película (c) con 50% de AAc que para las películas (a) y (b) con 920 y 570 % de AAc respectivamente; caso contrario a lo que se esperaría, sin embargo cuando tenemos injertos más altos de AAc las cadenas llegan a entrecruzarse y forman una estructura más compacta que se hincha menos.

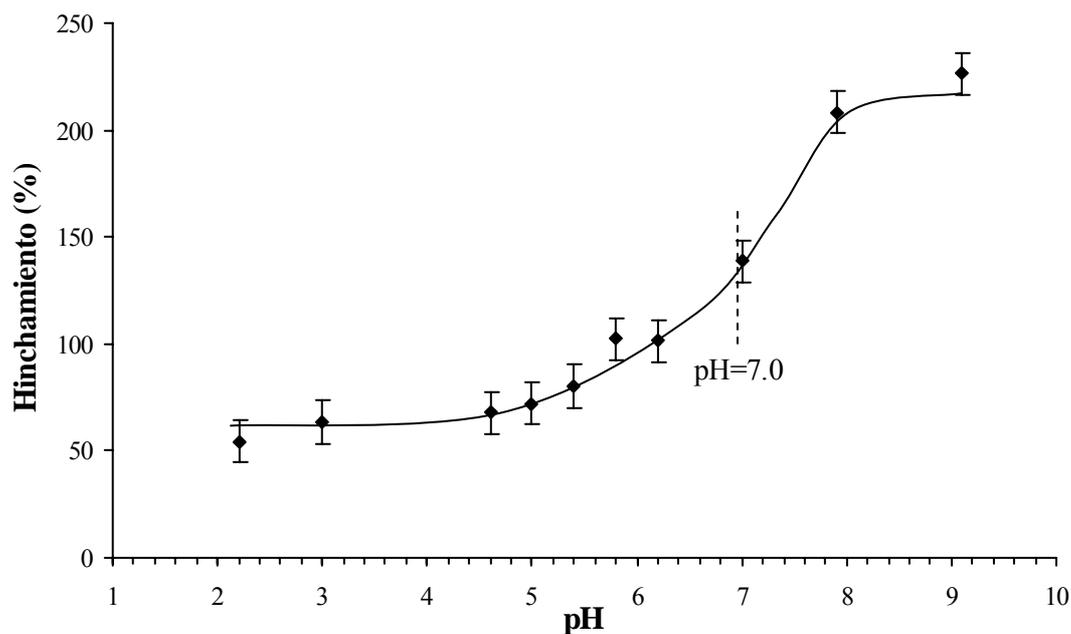


Figura 5.10 % Hinchamiento como función del pH para determinar el pH crítico de solución para el copolímero de injerto binario en PP con 1220% de injerto de AAc y 50% de injerto de NIPAAm.

La figura 5.10 muestra la variación del porcentaje de hinchamiento con el pH con lo cual se determinó el pH crítico de solución en 7.0 para el sistema binario (PP-g-AAc)-g-NIPAAm, esta información es bastante valiosa ya que el sistema binario presenta respuesta a la temperatura como se observó en la figura 5.7 y también presenta respuesta al pH. El pH crítico de solución del injerto binario disminuye del valor encontrado para el injerto PP-g-AAc con 920% de AAc de 7.2 a 7.0 (figura 5.9) y como puede observarse también la transición es menos pronunciada, esto se debe a las interacciones intramoleculares de puentes de hidrógeno de los grupos $-\text{COOH}$ del pAAc, el cual tiene un injerto elevado, y a las interacciones intermoleculares de los grupos $-\text{COOH}$ y amina de la pNIPAAm, aunque ésta se encuentra injertada en un porcentaje mucho menor. La relación del porcentaje de hinchamiento a $\text{pH} = 9.1$ y a $\text{pH} = 2.2$ es del orden de las encontradas para los sistemas PP-g-AAc, lo que revela que este sistema binario mantiene su sensibilidad al pH.

5.7 Efecto de respuesta al pH.

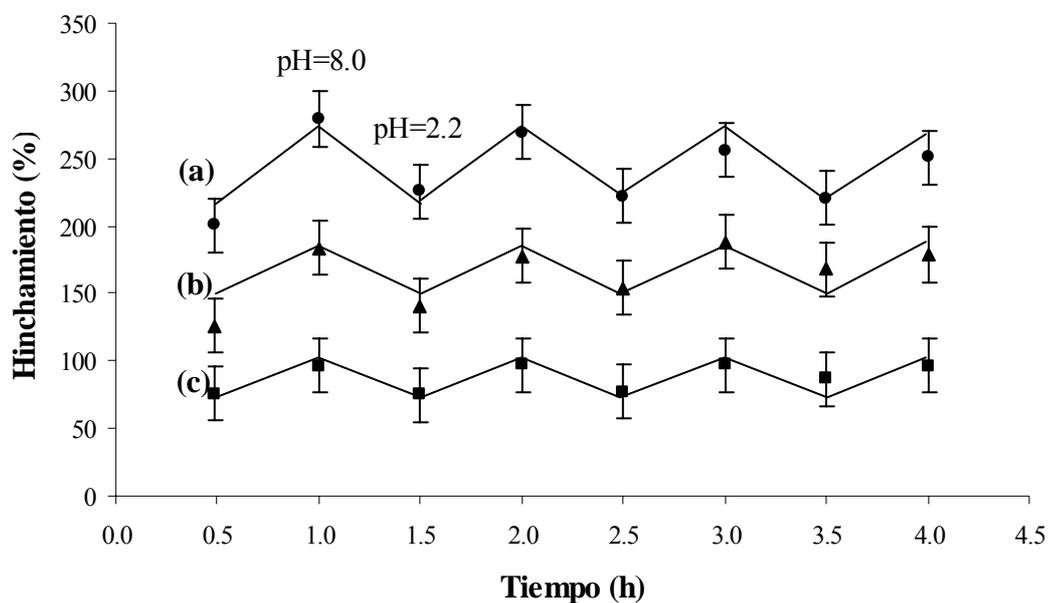


Figura 5.11 % Hinchamiento en dos soluciones amortiguadoras (pH = 2.2 y 8.0) como función del tiempo para observar el efecto de respuesta al pH de las películas de PP con diferentes porcentajes de injerto de AAC: (a) 570%, (b) 90% y (c) 50%.

Una de las principales propiedades que debe tener un sistema polimérico sensible a un estímulo, en este caso al pH, es que debe ser reversible, por lo que se realizaron las pruebas del efecto de respuesta al pH a las películas de PP-g-AAc (figura 5.11), utilizando para ello dos soluciones amortiguadoras: una de pH ácido (2.2) y otra de pH básico (8.0), lo que nos deja apreciar claramente que la respuesta de las películas al pH es reversible, es decir no se pierde la propiedad de respuesta al pH aunque se haga la determinación repetidas veces. En soluciones ácidas por debajo del valor de pH crítico, los grupos ionizables se encuentran protonados pero en soluciones alcalinas, por arriba del valor de pH crítico, los grupos carboxílicos se desprotonan provocando un aumento en la densidad de carga en la película la cual es contrarrestada por efecto de ósmosis donde las moléculas de agua entran a la película para diluir estas cargas que se encuentran fijas para que entonces el potencial químico quede en equilibrio. Las películas atrapan iones cuando están sumergidas en la solución amortiguadora, por lo que es de esperarse que al llevar a cabo el experimento se modifique un poco el pH de las soluciones y entonces las curvas obtenidas no sean perfectas, sin embargo la tendencia que se observa deja muy claro el efecto de respuesta del material.

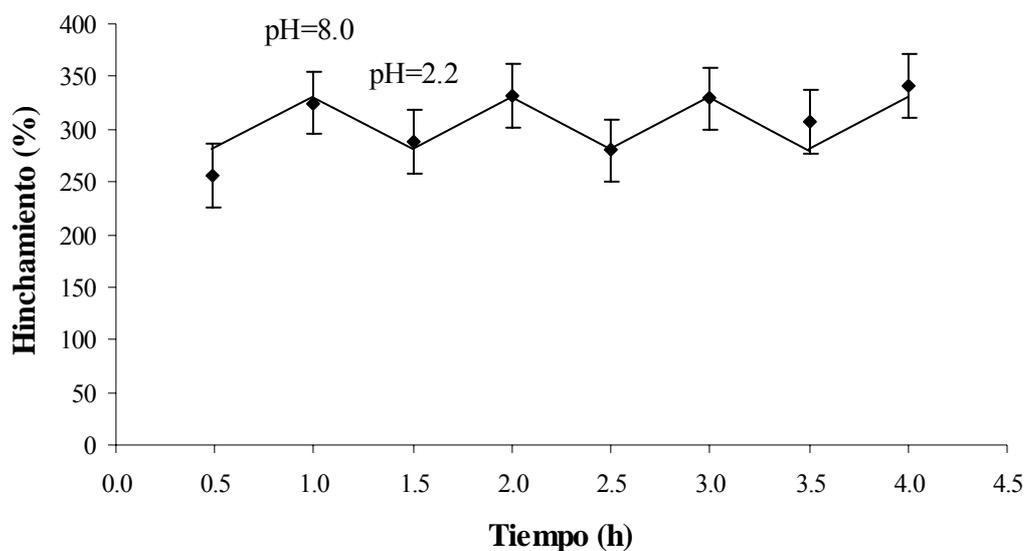


Figura 5.12 % Hinchamiento en dos soluciones amortiguadoras (pH = 2.2 y 8.0) como función del tiempo para observar el efecto de respuesta al pH del copolímero de injerto binario de PP con 1220% de injerto de AAc y 50% de injerto de NIPAAm.

La figura 5.12 indica que el copolímero de injerto binario (PP-g-AAc)-g-NIPAAm conserva su respuesta al pH, pues se aprecia en la gráfica que las películas se hinchan a pH alcalino y se colapsan a pH ácido; sin embargo, aunque esta película contiene un porcentaje elevado de AAc (1220%), su relación de porcentaje de hinchamiento es menor que la de la película (a) de la figura 5.11 con un porcentaje de injerto de AAc del 570%, lo que deja en evidencia que la pNIPAAm influye en este proceso por contener grupos hidrofóbicos además de que existen también interacciones intramoleculares entre los grupos amina y los grupos carboxílicos de la misma pNIPAAm e interacciones intermoleculares entre los grupos amina de la NIPAAm y los grupos carboxílicos del pAAc.

5.8 Determinación del pH crítico de solución por el método de ángulo de contacto.

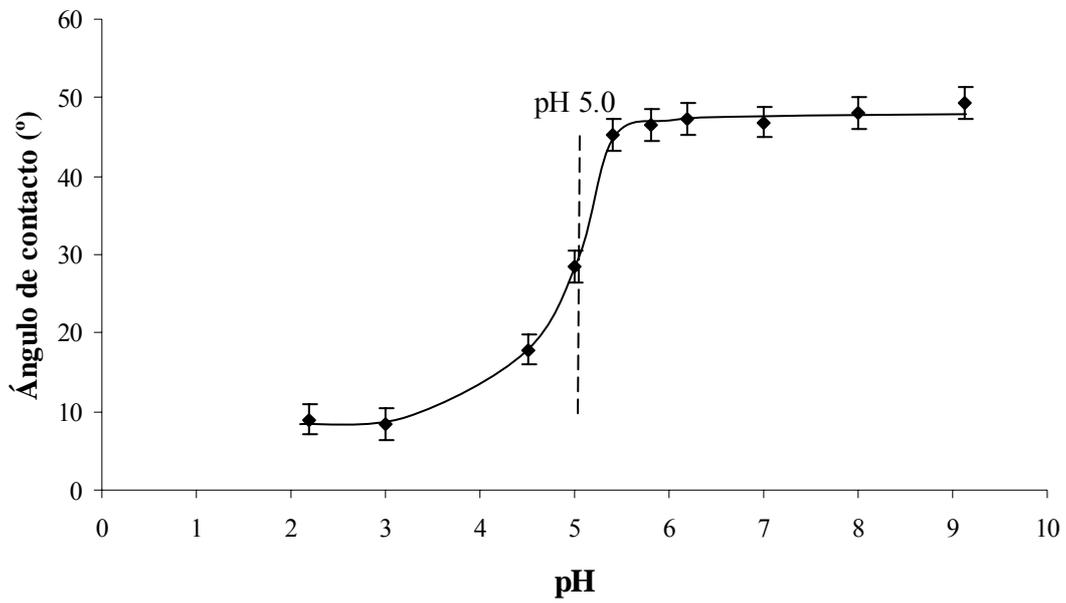


Figura 5.13 Ángulo de contacto de agua en función del pH a $T = 25^{\circ}\text{C}$ para determinar el pH crítico de solución para una película de PP con 50% de injerto de AAc.

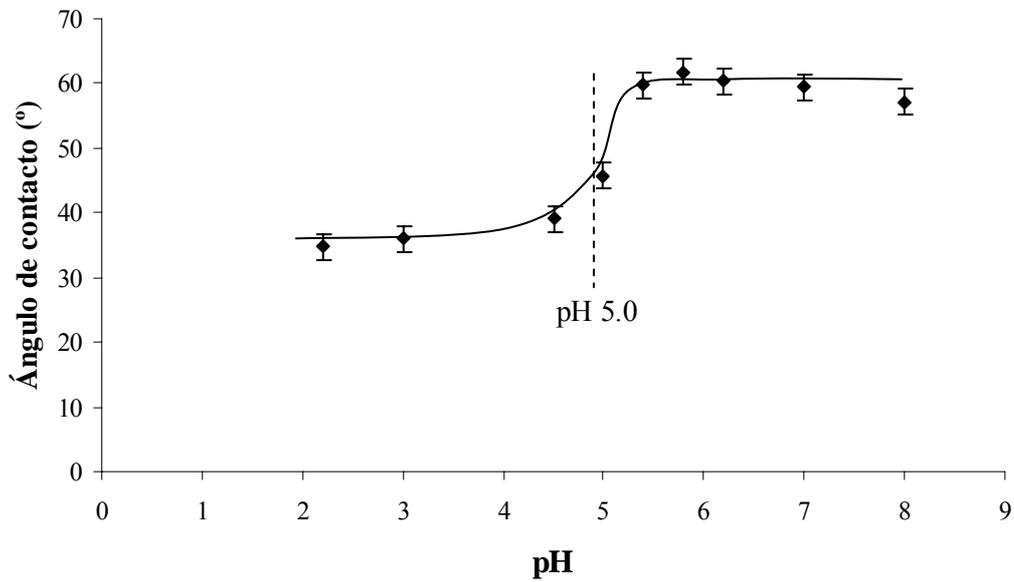


Figura 5.14 Ángulo de contacto de agua en función del pH a $T = 25^{\circ}\text{C}$ para determinar el pH crítico de solución para una película de PP con 40% de injerto de AAc y 20% de injerto de NIPAAm.

Las figuras 5.13 y 5.14 muestran la variación del ángulo de contacto a temperatura ambiente entre el agua y las películas de PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-NIPAAm respectivamente con el pH. Para ambos sistemas se determinó el pH crítico en 5.0, aunque la relación del ángulo de contacto es mayor para la curva mostrada en la figura 5.13 que para la descrita en la figura 5.14, pues como se mencionó anteriormente en el injerto binario (PP-g-AAc)-g-NIPAAm existen interacciones intermoleculares entre el pAAc y la pNIPAAm que resultan en la deformación de las cadenas que dejan los grupos hidrofóbicos más expuestos. Lo relevante de esta prueba es que el sistema binario también responde a los cambios de pH y que el pH crítico no se modificó de la película injertada solamente con AAc, aunque cabe destacar que las proporciones de AAc son prácticamente las mismas para ambos casos. Este método es más preciso comparado con el de hinchamiento de las películas en agua, y aunque se esperaba un valor de pH crítico inferior a 7.0, el valor encontrado es menor del esperado porque el ángulo de contacto se mide en la superficie de la película y en realidad los injertos también se llevan a cabo hacia el interior de ésta.

5.9 Caracterización por espectroscopia FTIR-ATR.

Espectro de infrarrojo de PP virgen.

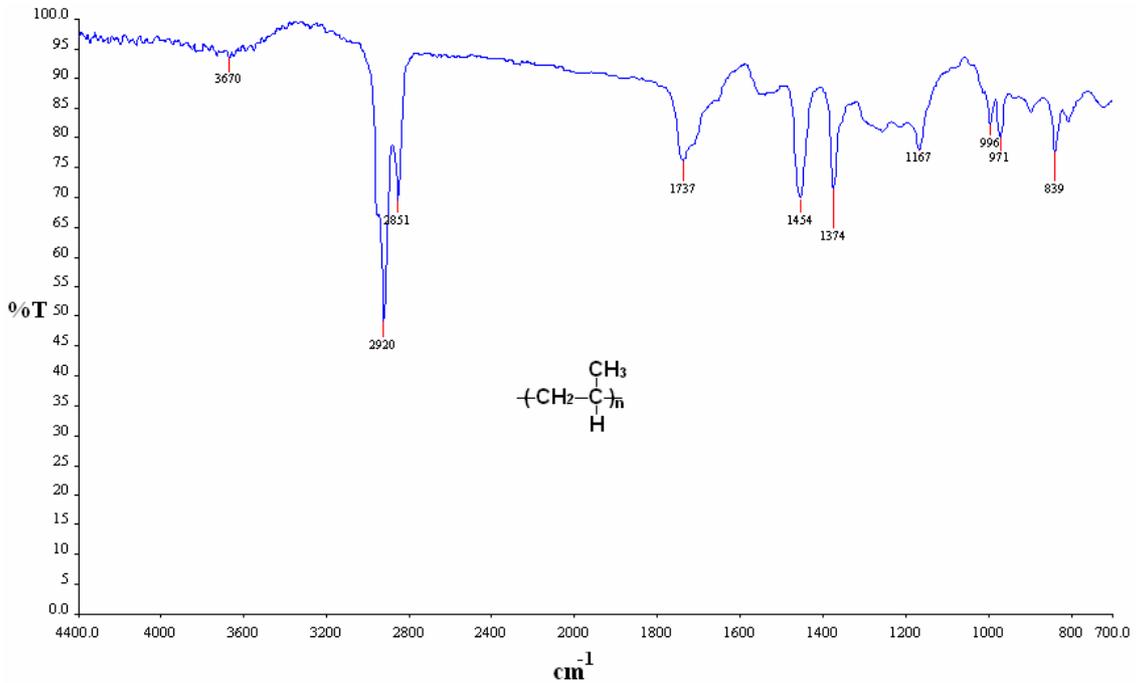


Figura 5.15 Espectro de infrarrojo de PP virgen.

La figura 5.15 corresponde al espectro de IR del PP virgen donde las bandas en 2920 cm^{-1} y 2851 cm^{-1} son características del grupo metileno, la primera de un estiramiento asimétrico y la segunda de un estiramiento simétrico. Las bandas en 1454 cm^{-1} y 1374 cm^{-1} confirman la presencia del grupo metilo y son causadas por las torsiones asimétrica y simétrica respectivamente.

Espectro de infrarrojo del pAAc.

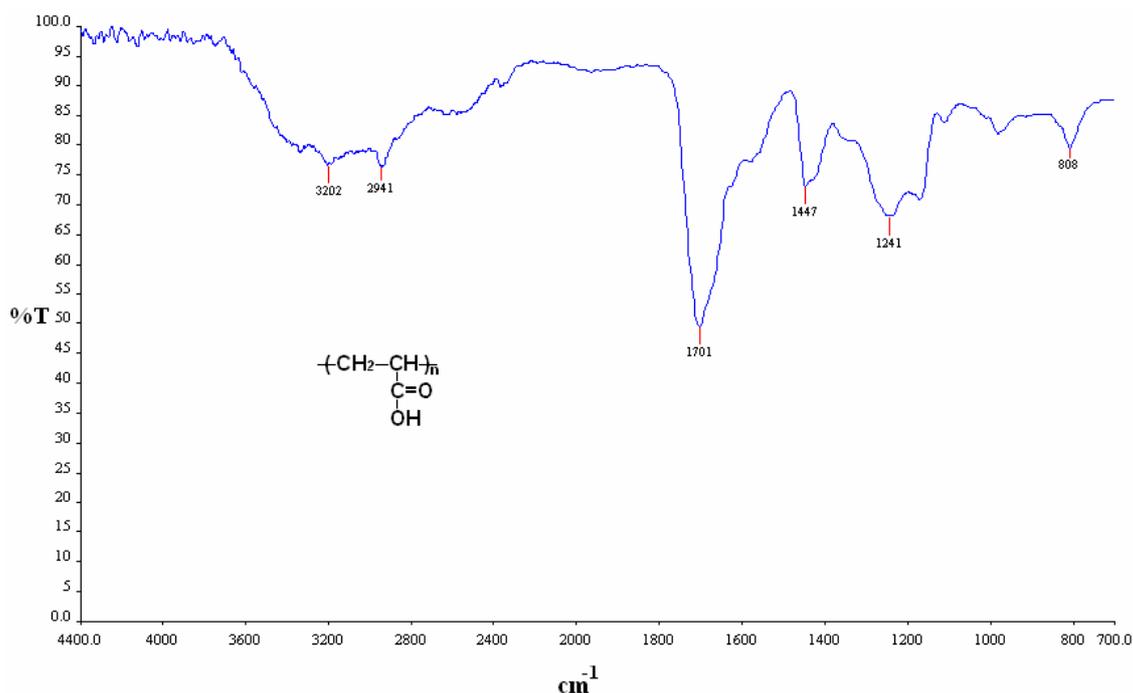


Figura 5.16 Espectro de infrarrojo de pAAc.

El pAAc se obtuvo de una de las reacciones del injerto de AAc en PP, ya que en todos los casos se formó homopolímero de AAc. Éste se extrajo de la ampolla, se lavó con suficiente agua para eliminar el AAc que pudiera haber quedado y se secó al vacío. El espectro del pAAc obtenido se aprecia en la figura 5.16, donde una banda en 2941 cm^{-1} confirma la presencia de los grupos metilo al igual que la que se encuentra en 1447 cm^{-1} . El grupo carboxílico queda confirmado por la banda intensa que aparece en 1701 cm^{-1} debida al estiramiento de la doble ligadura entre el C y el O. Finalmente, la banda en 3202 cm^{-1} es producida por el estiramiento del grupo O-H.

Espectro de infrarrojo de pNIPAAm.

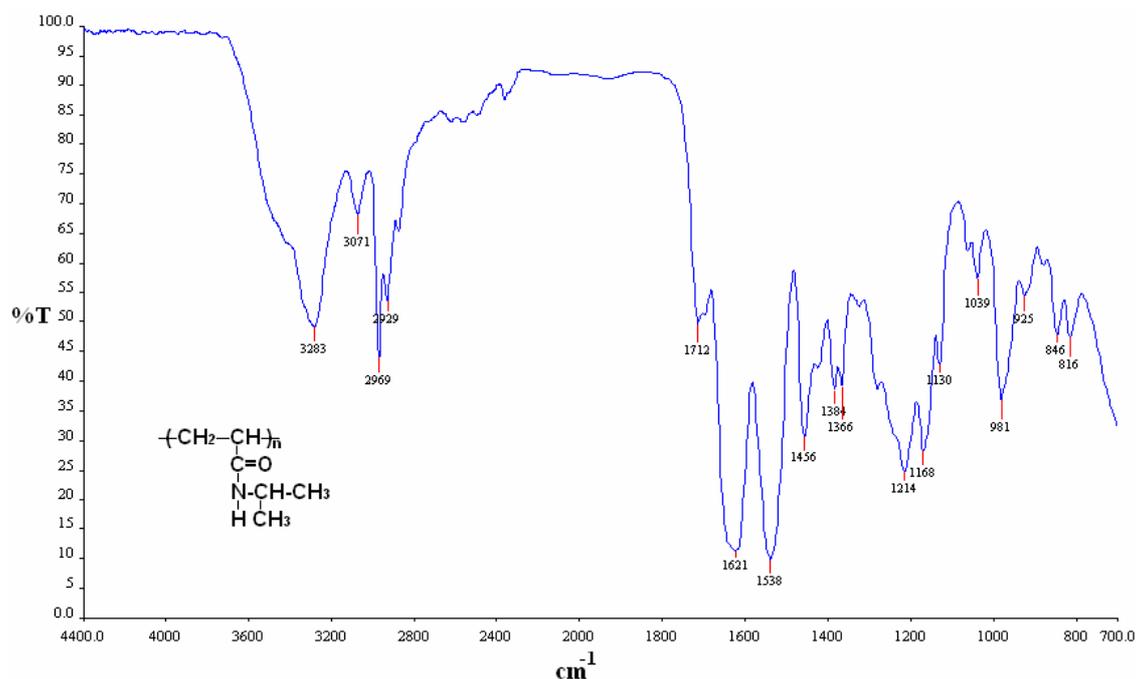


Figura 5.17 Espectro de infrarrojo de pNIPAAm.

En la figura 5.17 observamos el espectro de IR de la pNIPAAm donde aparece una banda ancha en 3283 cm^{-1} que indica la presencia del grupo N-H de amidas alifáticas secundarias, a su vez esta banda queda confirmada por la banda que aparece en 1538 cm^{-1} producida por la torsión entre el N y el H. En 1621 cm^{-1} aparece la banda del grupo C=O, la cual es intensa y ancha debido a que también el grupo amida muestra esta señal entre 1670 a 1640 cm^{-1} . En 2969 cm^{-1} y 2929 cm^{-1} aparecen las bandas que corroboran la presencia de los grupos metilos y metilenos respectivamente y en 1456 cm^{-1} se encuentra la banda que confirma al grupo metileno. En 1712 cm^{-1} aparece una banda que se debe al estiramiento entre el C y el O del grupo carboxílico. Entre 1366 cm^{-1} y 1388 cm^{-1} aparece una banda dobleteada que es producida por la presencia del grupo isopropilo.

Espectro de infrarrojo de PP-g-AAc.

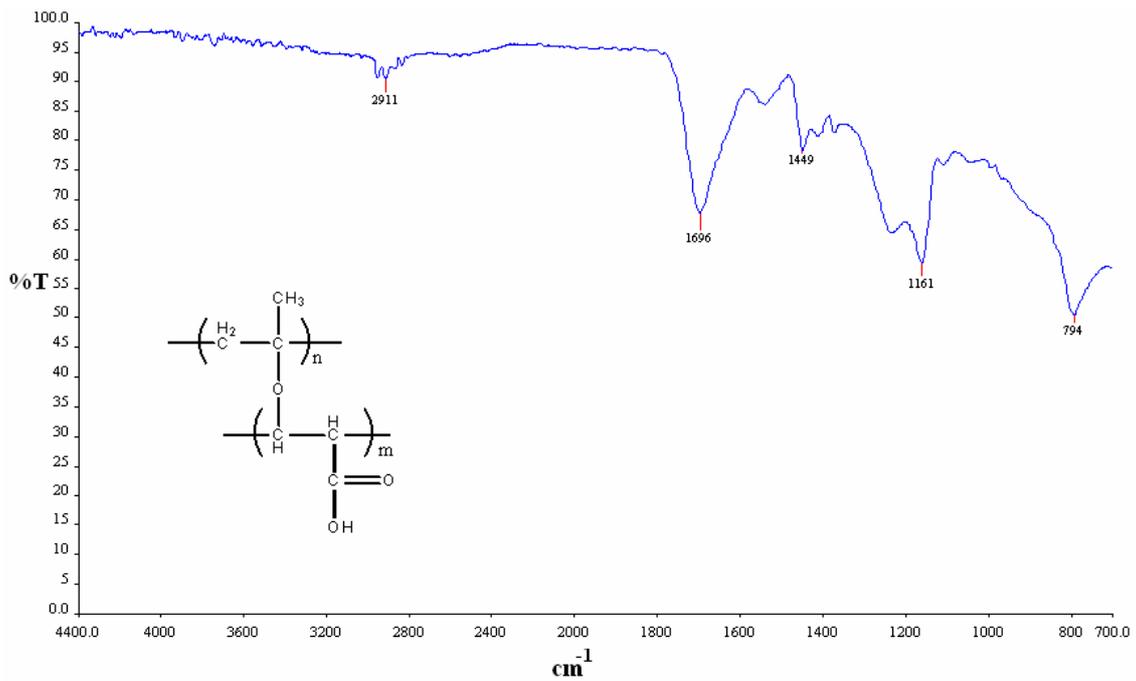


Figura 5.18 Espectro de infrarrojo del injerto de PP-g-AAc.

La figura 5.18 muestra el espectro del injerto PP-g-AAc donde se aprecia la banda en 2911 cm^{-1} que indica la presencia de los grupos metileno, esta banda es poco intensa debido al impedimento estérico que se produce por la gran cantidad de grupos existentes en la macromolécula y es confirmada por la banda en 1449 cm^{-1} . En 1696 cm^{-1} aparece la banda que corrobora al grupo C=O en el AAc.

Espectro de infrarrojo de (PP-g-AAc)-g-AAc.

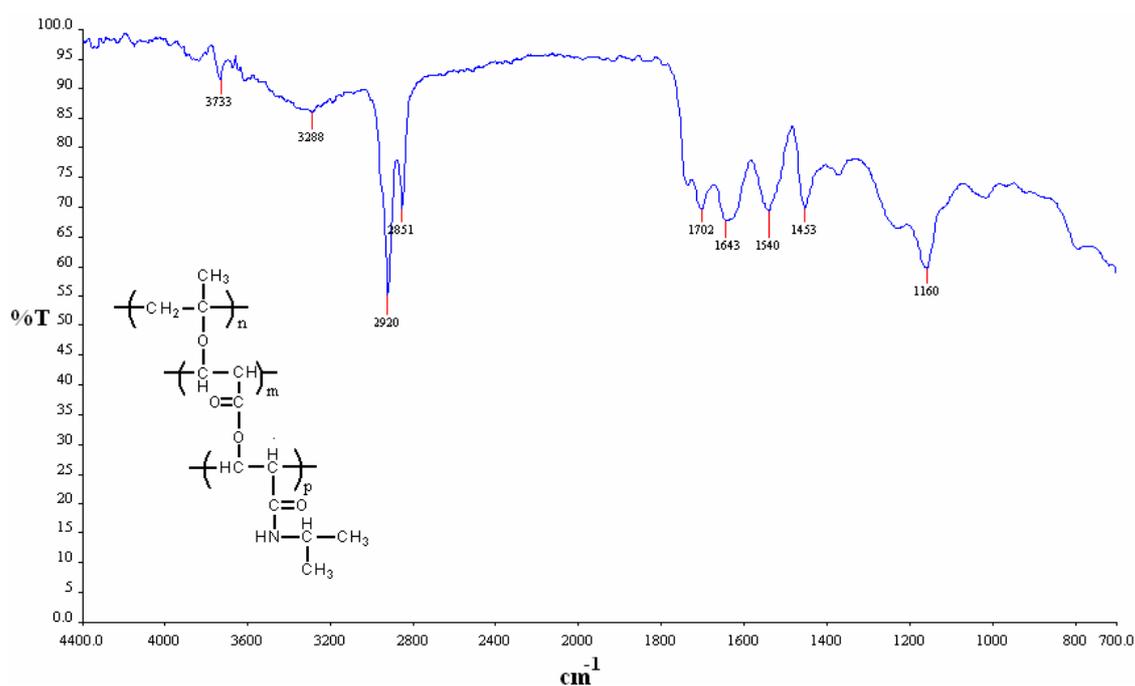


Figura 5.19 Espectro de infrarrojo del injerto de (PP-g-AAc)-g-NIPAAm.

La figura 5.19 muestra el espectro de IR para el copolímero de injerto binario que deja ver en 1702 cm^{-1} la banda correspondiente al grupo C=O del AAc y en 1643 cm^{-1} aparece la que corresponde al C=O de la NIPAAm. En 1540 cm^{-1} se encuentra la banda que confirma la presencia de los grupos N-H y la banda principal también se observa en 3288 cm^{-1} . En 2920 cm^{-1} y en 2851 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a los metilenos y en 1453 cm^{-1} se confirma la presencia de los grupos metilo. Por la descripción anterior sabemos que el injerto tanto de AAc como de NIPAAm en películas de PP se llevó a cabo, pues los grupos principales aparecen en el espectro correspondiente al copolímero de injerto binario (PP-g-AAc)-g-NIPAAm.

Espectro comparativo de infrarrojo.

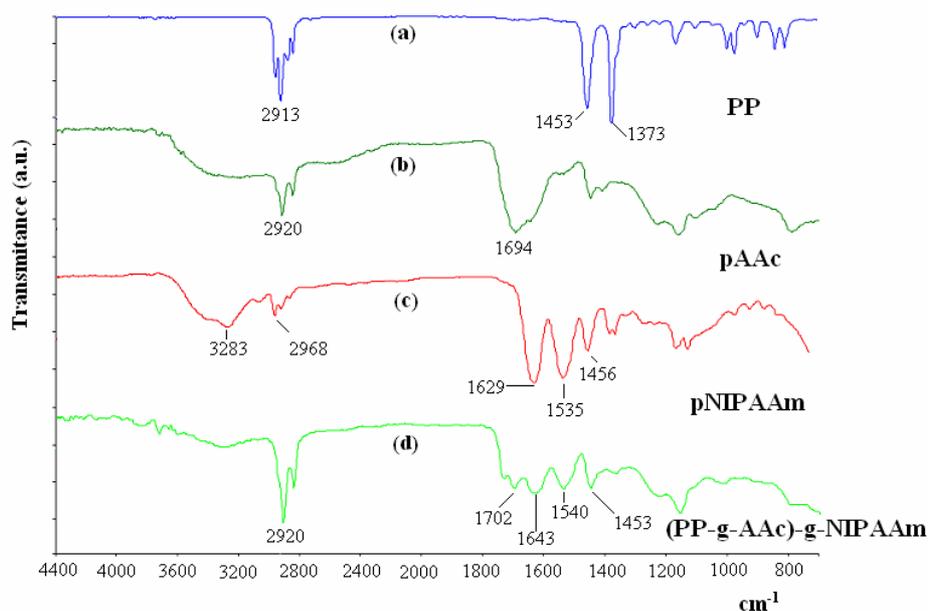


Figura 5.20 Espectro comparativo de infrarrojo de a) PP, b) pAAc, c) pNIPAAm y d) (PP-g-AAc)-g-NIPAAm.

La figura 5.20 nos muestra el espectro comparativo tanto de las materias primas: PP virgen, pAAc, pNIPAAm, así como del copolímero de injerto (PP-g-AAc)-g-NIPAAm. Los grupos principales de las materias primas que son $-CH_3$, $-CH_2$, $-C=O$ y $N-H$ también se encuentran en el producto, por lo que esta técnica espectroscópica nos confirmó que nuestros injertos se llevaron a cabo de manera exitosa.

5.10 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA).

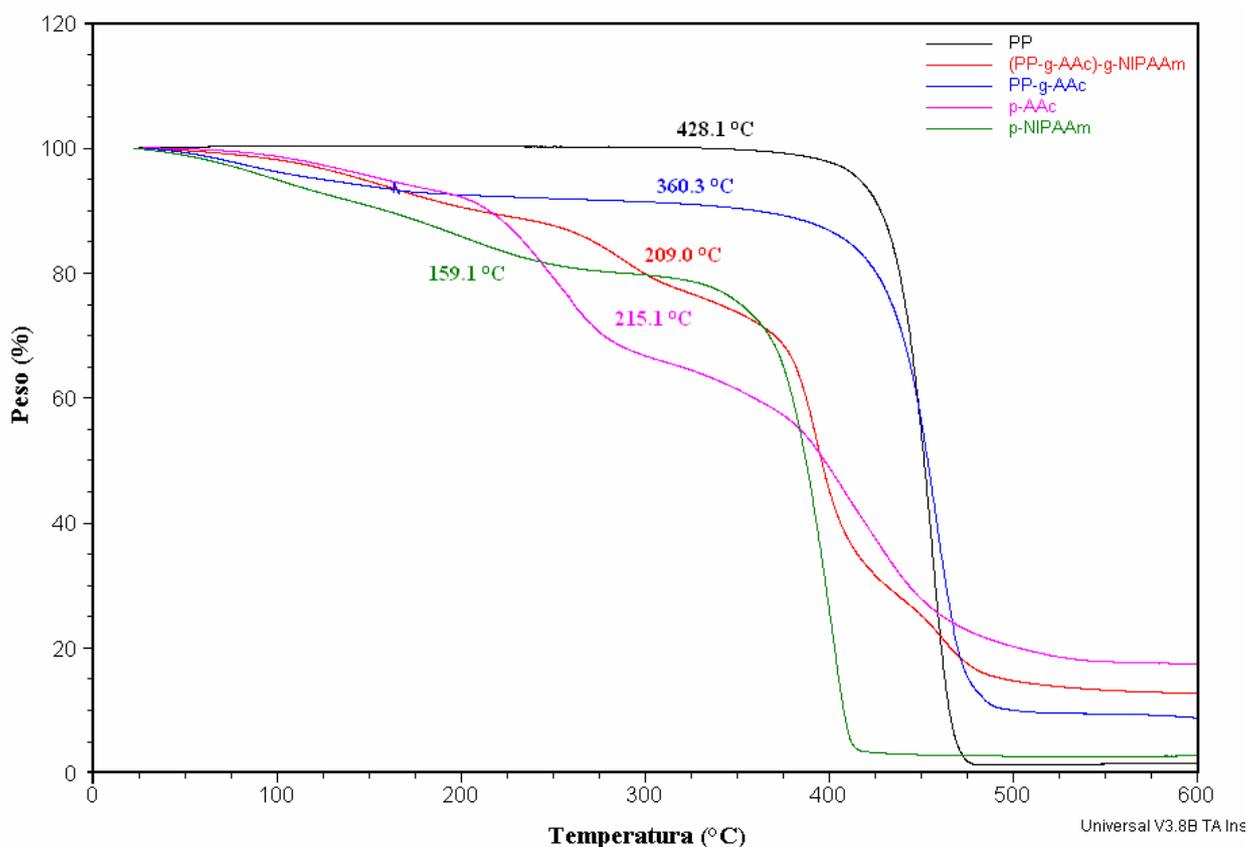


Figura 5.21 Termogramas de calorimetría diferencial de barrido del PP virgen, pAAc, pNIPAAm, PP-g-AAc con 30% AAc y (PP-g-AAc)-g-NIPAAm con 1220% AAc y 50% NIPAAm.

	TGA (10% pérdida peso)	Residuo a 600°C
PP	428.0 °C	1.5%
pAAc	215.1 °C	17.5%
pNIPAAm	159.1 °C	2.7%
PP-g-AAc	360.3 °C	8.8%
(PP-g-AAc)-g-NIPAAm	209.0 °C	12.7%

Tabla 5.1 Temperaturas al 10% de descomposición y porcentajes de residuo a 600°C de PP virgen, pAAc, pNIPAAm, PP-g-AAc con 30% AAc y (PP-g-AAc)-g-NIPAAm con 1220% AAc y 50% NIPAAm por análisis termogravimétrico.

Se realizó el análisis termogravimétrico para los sistemas obtenidos y sus respectivas materias primas, donde se determinó la temperatura al 10% de descomposición de cada uno así como el porcentaje de residuo a 600 °C. Para el PP la temperatura encontrada fue de 428.0 °C y para el pAAc de 215.1 °C, por lo que la temperatura hallada para PP-

g-AAc en 360.3 °C fue la esperada. Para la pNIPAAm la temperatura encontrada al 10% de descomposición fue de 159.1 °C y para el copolímero de injerto binario fue de 209.0 °C, es decir, para este último la temperatura hallada fue menor a la del sistema PP-g-AAc pero mayor a la de pNIPAAm. Es así como la figura 5.21 nos permite apreciar que los termogramas de los productos se encuentran siempre entre los de sus materias primas, de manera que comprobamos los injertos realizados de AAc en PP y de NIPAAm en PP-g-AAc.

5.11 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

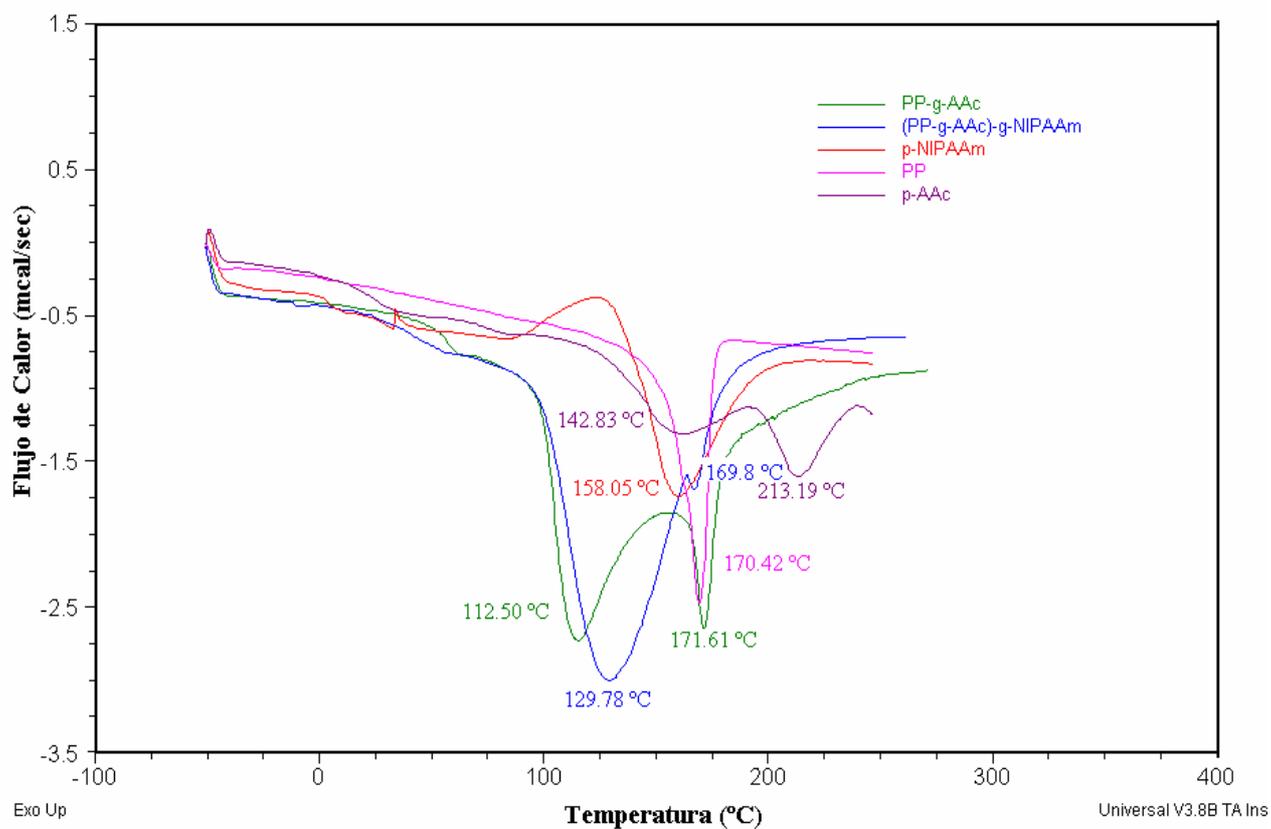


Figura 5.22 Termogramas de calorimetría diferencial de barrido del PP virgen, pAAc, pNIPAAm, PP-g-AAc con 160% AAc y (PP-g-AAc)-g-NIPAAm con 150% AAc y 410% NIPAAm.

	T_g (°C) exp 1° calentamiento	T_g (°C) teórico	T_m (°C) exp 1° calentamiento	T_m (°C) teórico
PP		-15*	170.4	170*
pAAc	142.8	106**		
pNIPAAm	158.0	85, 130**		
PP-g-AAc	112.5		171.6	
(PP-g-AAc)-g-NIPAAm	129.8		169.8	

Tabla 5.2 Valores teóricos y experimentales de temperatura de transición vítrea y puntos de fusión por calorimetría diferencial de barrido del primer calentamiento de PP virgen, pAAc, pNIPAAm, PP-g-AAc con 160% AAc y (PP-g-AAc)-g-NIPAAm con 150% AAc y 410% NIPAAm.

* Estos datos fueron encontrados en la 3ª edición del Polymer Handbook.

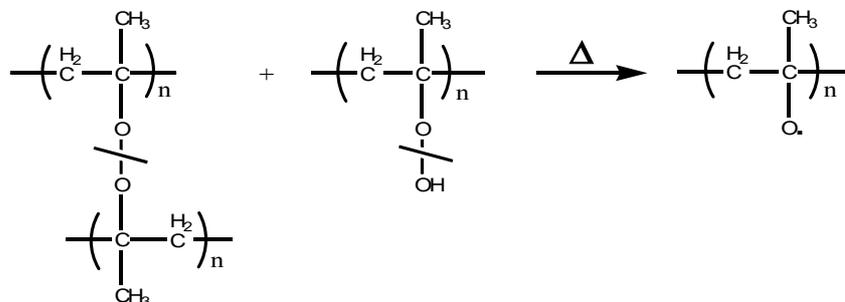
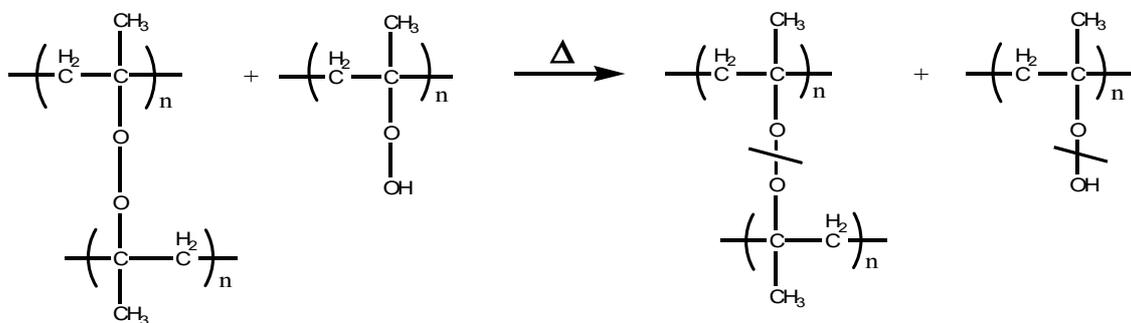
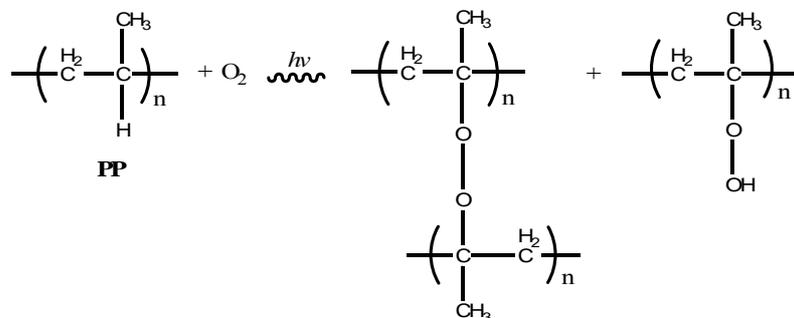
** Estos valores se encontraron en el catálogo de materiales finos Aldrich 2007-2008.

• Estos valores se encontraron en el Polymeric Materials Encyclopedic.

La temperatura de transición vítrea (T_g) pudo determinarse a través del análisis calorimétrico diferencial de barrido para pAAc en 142.8 °C y para pNIPAAm en 158.0 °C ya que son polímeros amorfos; sin embargo estos valores son diferentes a los reportados en la literatura para pAAc en 106 °C y para pNIPAAm en 85 y 130 °C, ya que estos valores reportados aun se encuentran en controversia⁴⁸. Para PP-g-AAc la T_g se encontró en 112.5 °C y para (PP-g-AAc)-g-NIPAAm en 129.8 °C, pues estos sistemas son semicristalinos, así que también fue posible hallar los valores de T_m en 171.6 °C para PP-g-AAc y en 169.8 °C para el copolímero de injerto binario, valores muy cercanos a los del punto de fusión del PP pues es éste quien proporciona la parte de la estructura semicristalina. No fue posible hallar la T_g del PP debido a que ésta se encuentra debajo de 0 °C, pero se conoce que su valor se encuentra en aproximadamente -15 °C. La temperatura de fusión encontrada para PP en 170.4 °C concuerda con el valor reportado en la literatura*. Se puede apreciar en la tabla 5.2 que el valor de T_g del sistema binario es mayor comparado con el del PP-g-AAc, ya que con el injerto de NIPAAm contribuimos a la formación de más enlaces covalentes (80 kcal/mol) además de que la pNIPAAm y el pAAc forman puentes de hidrógeno (3-9 kcal/mol) entre sus cadenas, por lo que el copolímero de injerto binario requiere de mayor energía para romper sus enlaces.

Mecanismo de reacción.

- Preirradiación del PP



6. Conclusiones

- Se sintetizó con éxito el copolímero de injerto mediante dos pasos de (PP-g-AAc)-g-NIPAAm por el método de preirradiación oxidativa empleando radiación ionizante, éste conservó las propiedades de respuesta de cada comonomero.
- La respuesta a la temperatura del copolímero de injerto binario se debe a la aportación de la NIPAAm, así como la respuesta al pH se debe al AAc.
- El porcentaje de injerto se incrementa con la dosis de preirradiación hasta llegar a una meseta debida a la degradación que compite con la formación de los productos oxidativos.
- El porcentaje de injerto se incrementa con el tiempo de reacción debido a que con el calor se favorece la formación de radicales peróxido por el rompimiento de los enlaces O-O y O-O-H de los grupos peróxido e hidroperóxido respectivamente.
- El porcentaje de hinchamiento depende del porcentaje de injerto de AAc, es decir, a mayor injerto de AAc las películas se hinchan más en agua debido a la alta hidrofiliidad del AAc.
- El copolímero de injerto binario alcanza en 20 minutos más el hinchamiento límite con respecto al sistema PP-g-AAc, ya que la NIPAAm contiene grupos hidrofóbicos.
- La LCST se determinó para el copolímero de injerto binario entre 31 °C y 31.5 °C por hinchamiento en agua y en 32 °C por ángulo de contacto, cuyos valores son los mismos que para pNIPAAm.

- El pH crítico de solución se determinó por hinchamiento entre 6.8 a 7.2 para películas de PP-g-AAc y disminuyó a 7.0 para el copolímero de injerto binario. Por ángulo de contacto el pH crítico se determinó en 5.0 para ambos casos.
- La variación de las proporciones de los comonómeros cambia las propiedades de los copolímeros de injerto.
- La relación de hinchamiento depende del porcentaje de injerto y a las interacciones tanto intermoleculares como intramoleculares de las cadenas poliméricas injertadas.
- El injerto de AAc y de NIPAAm se comprobó mediante FTIR-ATR, observándose la presencia de las bandas de los grupos característicos de ambos sobre la matriz de PP.
- El análisis térmico nos permitió corroborar los injertos realizados y la estabilidad térmica de los injertos realizados.

7. Referencias Bibliográficas

1. Jeong B., Gutowska A. (2002) Trends Biotechnol. 20:305.
2. Kikuchi A., Okano T. (2002) Prog. Polym. Sci. 27: 1165.
3. Hoffman A. S., et al.(2002) J Biomed. Mater. Res. 52:577.
4. Galaev L. Y., Mattiasson B. (2000) Trends Biotechnol. 17:335.
5. Qiu Y., Pak K. (2001) Adv Drug Deliv. Rev. 53:321.
6. Seok-Gil E., Hudson S. M. (2004) Prog. Polym. Sci. 29:1173.
7. Yoo M. K., Sung Y. K., Cho C. S., Lee Y. M. (1997) Polymer 38:2759.
8. Hirokawa Y., Tanaka T. (1984) J. Chem. Phys. 81:6379.
9. Winnik F. M., Ottaviani M. T., Turro N. J. (1991) Macromol. 25:6007.
10. Schild H.G., Muthukumai M., Tirrel D.A. (1991) Macromol. 24:98.
11. Maolin Z., Min Y., Jian S., Jinshan W., Hongfei H. (1998) Radiat. Phys. Chem. 52:313.
12. Bromberg L. E., Ron E. S. (1998) Advanced Drug Delivery Reviews 31:197.
13. Xian-Zheng Z., Da-Qing W., Chih-Chang C. (2004) Biomaterials 25:3793.
14. Loo-Teck N., Hirshi N., Isao K., Kumao U. (2005) Radiat. Phys. And Chem. 73:117.
15. Mahdavinia G. R., Pourjavadi A., Hosseinzadeh H., Zohuriaan M. J. (2004) Eur. Polym. J. 40:1399.
16. Pişkin E.(2004) International Journal of Pharmaceutics, 277:105.
17. Bhattacharya A., Misra B.N. (2004) Prog. Polym. Sci. 29:767.
18. Huiliang W., Wenxiu C. (2006) Radiat. Phys. and Chem. 75:138.
19. Palacios O., Roustav A., Burillo G. (2003) Polymer Bull. 51:191.
20. Bucio E., Burillo G., Adem E., Coqueret X. (2005) Macromol. Mater. Eng. 290:745.
21. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/copolimeros>
22. <http://www.jorplast.com.br/cbipep/cbip3ep.html>
23. Helfferich F., (1965) J. Phys. Chem. 69:1178.
24. Sáez V., Hernáez E., Sanz A. L. (2003) Revista Iberoamericana de Polímeros, 4:21.

25. Tanaka T., Fillmore D. J., Sun S-T, Nishio I., Swislow G., Shah A.(1980) *Phys. Rev. Lett.* 45:1636.
26. Tanford C., *The hidrophobic effect*, Wiley, New York (1986).
27. Hirokawa Y., Tanaka T., Matsuo E. (1984) *J. Chem. Phys.* 81:6379.
28. Schild H.G. (1992) *Prog. Polym. Sci.*, 17:163.
29. Chen J., Yang L., Wu M., Xi Q., He S., Li Y., Chang N.Y. (2000) *Radiat. Phys. and Chem.* 59:313.
30. Ilmain F., Tanaka T., Kokufuta E. (1991) *Nature* 349:400.
31. Okano T., Bae Y. H., Jacobs H., Kim S. W. (1990) 11:255.
32. Myoga A., Katayama S. (1987) *Polym. Prep. Japan* 36:2852.
33. Gnauck F., Bernhard P., *Iniciación a la química de plásticos*. Hanser editorial, España (1989).
34. Crompton T. R., *The Analysis of Plastics*, Pergammon Press., Great Britain (1984).
35. <http://www.pslc.ws/spanish/acrylate.htm>
36. Rogel-Hernández E., Licea-Claverie A., Cornejo-Bravo J. M., Arndt K. (2003) *Rev. Soc. Quim. Mex.* 47:251.
37. Gupta P., Vermani K., Garg S. (2002) *DDT* 7:569.
38. Tasdelen B., Kayaman-Aohan N., Güven O., Baysal B. M. (2004) *Radiat Phys. and Chem.* 69:303.
39. Navarrete M., Cabrera L., *Introducción al estudio de los radioisotopos*, Porcia Editores, México (1993).
40. <http://www.fquim.unam.mx/sitio/edquim/81/81-prof1.pdf>
41. Chapiro A., *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Jwiley, London (1962).
42. Allen G., *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Great Britain (1989).
43. McNaughton J. L., Mortimer C. T., *Calorimetría Diferencial de Barrido*, Perkin Elmer Corporation, Norwalk Connecticut, USA (1975).
44. Xue W., Champ S., Huglin B. M., Jones G. J. T. (2004) *Eur. Polym. J.*, 40:467.
45. www.encuentros.uma.es/encuentros76/polimeros.htm.
46. www.sefig.org/doc/Congreso%20Granada/TF/044_TF.pdf
47. Tenorio-Morga L. C., *Efecto de la irradiación el polietilen tereftalato (PET) con electrones acelerados*, Facultad de Química U.N.A.M., México (2003).
48. Smidsrod O., Guillet J. E., (1969) *Macromol.*, 2:272.

Abreviaturas

AAc	Ácido Acrílico
Co-60	Cobalto 60
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infrarrojo con Acoplamiento de Transformada de Fourier-Resolución Atenuada Total
keV	Kilo Electrón Voltts
LCST	Temperatura Crítica de Solución
MeV	Mega Electrón Volts
NIPAAm	N-isopropilacrilamida
PAAc	Poli(ácido acrílico)
PNIPAAm	Poli(N-isopropilacrilamida)
PP	Polipropileno
PP-g-AAc	Injerto de Ácido Acrílico sobre Película de Polipropileno
(PP-g-AAc)-g-NIPAAm	Injerto de N-isopropilacrilamida sobre Película de Polipropileno injertada con Ácido Acrílico
Tg	Temperatura de Transición Vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
Tm	Temperatura de Fusión