



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**HIDROGELES DE PAAc TIPO PEINE, SINTETIZADOS MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA Y
ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES DE SENSIBILIDAD AL pH Y A LA TEMPERATURA**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ



TUTOR: DRA. SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

2008



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.

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Macromoléculas que pertenece al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Este trabajo se presentó en los siguientes congresos:

1.- **XLII Congreso Mexicano de Química**; Guadalajara, Jal. México; 22 al 26 de septiembre de 2007.

2.- **International Symposium on Stimuli-Responsive Materials**; Hattiesburg, Mississippi, USA; 30 y 31 de octubre de 2007.

3.- **10th Pacific Polymer Conference (PPC10)**; Kobe, Japón; 4 al 7 de diciembre de 2007.

Agradecimientos:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante un año y medio (agosto de 2006 a enero de 2008) para la realización de esta tesis.

A DGAPA UNAM proyecto IN200108

Al Sr. Salvador Ham Lizardi por su ayuda en la preparación de las celdas irradiadas.

A la Dra. Susana Castillo Rojas por sus valiosos comentarios en la interpretación de los espectros de infrarrojo y en el desarrollo de este trabajo.

Al Fís. Francisco García y al Fís Benjamín Leal por su apoyo en la irradiación de mis muestras.

A Jacqueline Cañetas del Instituto de Física por su apoyo para la caracterización en el microscopio electrónico de barrido.

ÍNDICE

Resumen / Summary	V
1. Introducción	2
2. Objetivos	6
3. Generalidades.	
3.1 Polímeros.....	8
3.2 Fuentes de radiación.....	10
3.2.1 Fuentes de radiación de isótopos radioactivos.....	11
3.2.2 Fuentes de radiación gamma.....	12
3.3 Características e interacción de la radiación con la materia.....	12
3.3.1 Efecto fotoeléctrico.....	14
3.3.2 Efecto Compton.....	14
3.3.3 Producción de pares.....	15
3.4 Unidades utilizadas en radiación.....	15
3.4.1 El roentgen.....	16
3.4.2 El rad.....	16
3.5 Dosimetría.....	16
3.5.1 Rendimiento radioquímico.....	17
3.5.2 Dosimetría de Fricke y Fricke modificado.....	17
3.6 Efectos de la radiación en polímeros.....	19
3.6.1 Polimerización y tipos de polimerización.....	19
3.6.2 Copolímeros de injerto.....	20
3.6.3 Modificación radioquímica de polímeros.....	21
3.6.4 Copolimerización de injerto inducida por radiación.....	23
3.6.5 Injertos iniciados mediante radiación ionizante.....	23
3.6.5.1 Injerto por radicales libres.....	23
3.6.5.2 Métodos de pre-irradiación y pre-irradiación oxidativa.....	24
3.6.5.3 Método de irradiación simultánea o directa.....	26
3.7 Reticulación en polímeros.....	27

3.7.1	Rompimiento de la cadena principal de polímeros.....	27
3.7.2	Reticulación.....	28
3.7.3	Reticulación aleatoria.....	29
3.7.4	Entrecruzamiento y degradación combinados.....	30
3.7.5	Entrecruzamiento de polímeros en solución.....	31
3.8	Polímeros sensibles a un estímulo (“Polímeros inteligentes”).....	32
3.8.1	Formas físicas de los polímeros sensibles a un estímulo.....	33
3.8.2	Polímeros sensibles a la temperatura.....	34
3.8.3	Polímeros sensibles al pH.....	35
3.8.4	Diseño de polímeros para determinar el pH crítico.....	36
3.9	Polímeros tipo peine (“Comb-like polymers”).....	36
3.10	Propiedades de la N-isopropilacrilamida y el ácido acrílico.....	38
3.10.1	N-Isopropilacrilamida (NIPAAm).....	38
3.10.2	Ácido Acrílico (AAc).....	40
3.11	Técnicas de caracterización utilizadas en el trabajo.....	41
3.11.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	41
3.11.1.1	Trabajo de un calorímetro diferencial de barrido....	42
3.11.2	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	43
3.11.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	44
3.11.4	Análisis Elemental (AE).....	45
4. Desarrollo Experimental.		
4.1	Materiales.....	47
4.1.1	Ácido Acrílico (AAc).....	47
4.1.2	N-Isopropilacrilamida (NIPAAm).....	48
4.2	Preparación del gel de poliácido acrílico (PAAc).....	48
4.2.1	Esquema de la reacción de reticulación del gel de PAAc.....	50
4.3	Injerto de NIPAAm sobre el gel de PAAc.....	50
4.3.1	Esquema de la reacción de injerto de la NIPAAm en el gel de PAAc.....	52
4.4	Injerto de AAc sobre el gel de PAAc.....	53

4.4.1 Esquema de la reacción de Injerto del AAc en el gel de PAAc.....	54
4.5 Determinación del hinchamiento límite del gel de PAAc.....	55
4.6 Determinación del pH crítico de los geles de PAAc.....	56
4.7 Determinación de la reversibilidad al pH del gel de PAAc.....	57
4.8 Determinación del hinchamiento límite de los hidrogeles tipo peine.....	58
4.9 Determinación del pH crítico de los hidrogeles tipo peine de PAAc.....	59
4.10 Determinación de la reversibilidad al pH de los hidrogeles tipo peine de PAAc.....	60
4.11 Determinación de la temperatura crítica de solución más baja (LCST) de los hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	61
4.12 Determinación de la reversibilidad a la temperatura de los hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	62
4.13 Caracterización de los hidrogeles tipo peine de PAAc por medio de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	63
4.14 Caracterización de los hidrogeles tipo peine de PAAc por medio de Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	63
4.15 Caracterización de los hidrogeles tipo peine de PAAc por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	64
4.16 Caracterización de los hidrogeles tipo peine de PAAc por medio de Análisis Elemental (AE).....	64
5. Resultados y Discusión.	
5.1 Hinchamiento límite del gel de PAAc en agua.....	67
5.2 Hinchamiento Límite del gel de PAAc en acetona.....	68
5.3 pH crítico del gel de PAAc.....	69
5.4 Reversibilidad al pH del gel de PAAc.....	70
5.5 Hinchamiento límite del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	71
5.6 Porcentaje de injerto del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	72
5.7 Comparación en el porcentaje de injerto del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	73

5.8	pH crítico del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	74
5.9	Reversibilidad al pH del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	75
5.10	Temperatura crítica de solución más baja (LCST) del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	76
5.11	Reversibilidad a la temperatura del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	78
5.12	Hinchamiento límite del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc.....	79
5.13	Porcentaje de injerto del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc.....	80
5.14	pH crítico del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc.....	81
5.15	Reversibilidad al pH del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc.....	82
5.16	Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	83
5.17	Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de los hidrogeles tipo peine PAAc (gel)-g-AAc.....	85
5.18	Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR) de los geles e hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	86
5.19	Análisis Elemental (AE) del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.....	87
5.20	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los hidrogeles tipo peine. PAAc(gel)-g-NIPAAm y PAAc(gel)-g-AAc.....	89
6.	Conclusiones.....	95
7.	Bibliografía consultada.....	99

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó un hidrogel tipo peine mediante el injerto de N-isopropilacrilamida (NIPAAm) en un gel de poliácido acrílico (PAAc). La polimerización del ácido acrílico (AAc) se llevó a cabo en solución acuosa a través de radiación ionizante y se obtuvo un hidrogel con respuesta al pH, utilizando rayos gamma de una fuente de cobalto 60 (Co^{60}). Posteriormente se injerto el polímero sensible a la temperatura NIPAAm al gel de PAAc en una solución monomérica de NIPAAm en agua a diferentes concentraciones, también mediante rayos gamma de la misma fuente de Co^{60} . El polímero de injerto tipo peine obtenido, PAAc(gel)-g-NIPAAm se caracterizó por medio de la determinación del porcentaje de injerto del monómero y su hinchamiento límite. La sensibilidad al pH del polímero tipo peine aumenta de soluciones ácidas a soluciones básicas y se encontró el valor de pH crítico entre 4.5 y 5.5. La temperatura crítica de solución más baja (LCST) se encontró entre 30 y 32°C. Otras técnicas empleadas en la caracterización del polímero tipo peine fueron la calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR). Los resultados respecto a la sensibilidad al pH y a la temperatura se describen en el presente trabajo.

SUMMARY

In this work, a comb-type hydrogel was synthesized through grafting of N-isopropylacrylamide (NIPAAm) onto a polyacrylic acid (PAAc) hydrogel. The radiation polymerization of Acrylic Acid (AAc) has been carried out in aqueous solution, and a pH sensitive hydrogel was obtained by using γ -rays from Co^{60} source at room temperature. Then, we grafted the temperature sensitive polymer NIPAAm, by swelling the PAAc in the NIPAAm monomer solution with different concentrations, using the same γ -rays from Co^{60} source. The comb-type graft polymer obtained PAAc(hydrogel)-g-NIPAAm has been studied through determination of the grafting yield and swelling at room temperature. The pH sensitivity of the comb-type copolymer increase from acid to basic solutions and the critical pH value were from 4.5 to 5.5. The Lower Critical Solution Temperature (LCST) has been found around 30 to 32°C. Some other techniques were employed to characterize the comb-type polymer, like Diferencial Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and FTIR-ATR. Results of thermo and pH sensitivity as well as morphology are described in the present work.

1. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN.

Los polímeros con respuesta a estímulos externos que siguen un cambio grande y abrupto en sus propiedades físicas y/o químicas como respuesta a pequeños cambios externos en condiciones ambientales, se les ha llamado de diversas formas: sensibles a un estímulo, inteligentes o polímeros sensibles al medio que los rodea.

Una manera de sintetizar a estos polímeros es en forma de hidrogeles, los cuales están formados por una red tridimensional de cadenas poliméricas. Este tipo de estructuras tienen una propiedad importante que es el hinchamiento en medio acuoso sin que se disuelvan. Es por ello que los hidrogeles pueden ser una red entrecruzada de polímeros hidrofílicos y mantener su estructura tridimensional, después de absorber grandes cantidades de agua e hincharse. Se han propuesto muchas estrategias para aumentar la respuesta de estos hidrogeles, entre otras, el aumento de la porosidad, pero al aumentarla, sus propiedades mecánicas son más débiles.

Por otro lado, las radiaciones de alta energía ionizante utilizadas en muchos casos para iniciar reacciones de radiaciones en química incluyen radiación de radioisótopos naturales y artificiales (por ejemplo radiaciones α , β , y γ), rayos X, neutrones acelerados, y partículas aceleradas cargadas positivamente. De todas éstas, la radiación gamma y los electrones acelerados son los empleados con mayor frecuencia en los procesos que involucran radiación.

La radiación utilizada en una aplicación particular, es determinada principalmente por la naturaleza, el tamaño de los objetos que serán irradiados y la penetración que el proceso requiera, puesto que diferentes tipos de radiación darán una diferente dosis absorbida. Por ejemplo, los sistemas en fase gaseosa pueden ser irradiados uniforme y eficientemente con los electrones, mientras que la irradiación uniforme de líquidos o muestras sólidas generalmente requiere uno de los dos tipos de radiación más penetrante, la radiación gamma o los rayos X. En el caso de las radiaciones menos penetrantes, éstas se usan sólo si la reacción se restringe a las capas más superficiales del sólido.

Las radiaciones obtenidas con los neutrones y partículas más pesadas que tienen carga pueden utilizarse para deslocalizar los átomos en sólidos; sin embargo, la irradiación con neutrones puede inducir la radioactividad en el material, es por ello que generalmente se evita este tipo de fuentes. La radioactividad puede ser inducida también por otras radiaciones si su energía es lo suficientemente alta, por ejemplo, por radiación con electrones acelerados que tengan una energía entre 10 y 20 megaelectrón volts (MeV). La energía de los electrones acelerados y los rayos X empleada comercialmente puede ser limitada a varios MeV para evitar reacciones nucleares que puedan inducir una radioactividad significativa en el producto irradiado. Este es el caso, por ejemplo del proceso de irradiación de los alimentos.

En este trabajo se presenta la propuesta de un injerto de tipo peine en una red tridimensional (hidrogel) la cual tiene carácter hidrofílico, que mejorará las propiedades de respuesta al pH y a la temperatura al incorporar grupos pendientes termosensibles en la matriz (hidrogel) que es sensible al pH y que como consecuencia asistirá la expulsión de agua de la red durante su colapso, en el punto crítico de temperatura llamado "Low critical solution temperature" (LCST). La proposición se basa en la reticulación del poliácido acrílico (PAAc), y el posterior injerto en ésta matriz de la N-Isopropilacrilamida (NIPAAm) o del ácido acrílico (AAc) para obtener un copolímero tipo peine. Muchos trabajos anteriores se enfocan en la síntesis del hidrogel de PAAc así como en el estudio de sus propiedades; otros tienen como objetivo sintetizar hidrogeles del copolímero AAc-g-NIPAAm por la ruta química, y otros más proponen la formación de redes interpenetrantes entre estos mismos compuestos; por ello, la propuesta de este trabajo es muy novedosa ya que existen pocos reportes de copolímeros de injerto tipo peine sintetizados mediante radiación ionizante.

El objetivo del presente trabajo es injertar en la matriz de un gel (PAAc) el mismo monómero (AAc) u otro diferente (NIPAAm) para formar cadenas laterales pendientes, que asemejan barbas o peines, y que con toda probabilidad mejorarán las propiedades que se tienen para una red interpenetrante, debido a la mejor movilidad de las cadenas injertadas.

Entre otras, las ventajas de este tipo de injertos es que la síntesis se lleva a cabo de manera más sencilla puesto que se utiliza el método de irradiación directa con radiación gamma, el solvente necesario para preparar este injerto es el agua pues de trabajos previos se ha demostrado que el agua aumenta el número de radicales libres en el sistema, y el rendimiento de formación de injerto que se tiene, comparado por ejemplo con THF y acetona, es mucho mayor.

Por último, un objetivo a futuro para el que se pretenden utilizar este tipo de hidrogeles es la inmovilización de biocompuestos y/o el atrapamiento de metales pesados por lo que es fundamental la caracterización de estos copolímeros, respecto a sus propiedades físicas como el hinchamiento, y de respuesta a estímulos externos como LCST y pH crítico de solución.

2. OBJETIVOS

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

El presente trabajo tiene como objetivo principal el de obtener hidrogeles tipo peine de PAAc por medio de la radiación gamma, que presenten respuesta a estímulos externos tales como el pH y la temperatura.

Para obtener este resultado, es necesario cumplir con ciertos objetivos específicos los cuales se presentan a continuación.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar la síntesis del hidrogel de PAAc por el método de irradiación directo o simultáneo, sobre la cual se llevará a cabo el injerto tipo peine de los monómeros: NIPAAm o AAc.
- Establecer las condiciones óptimas a las cuales se lleva a cabo un injerto adecuado, de los monómeros NIPAAm o AAc en los hidrogeles de PAAc.
- Caracterizar la matriz polimérica de PAAc a través de las técnicas empleadas en este trabajo como son: hinchamiento límite, pH crítico, efecto de sensibilidad al pH, calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de infrarrojo, análisis elemental, y comparar estos resultados obtenidos con las caracterizaciones efectuados para los hidrogeles tipo peine de PAAc.
- Determinar para todos los hidrogeles sintetizados, si es que se conserva el valor del pH crítico, así como también la temperatura crítica de solución más baja (LCST).

3. GENERALIDADES

3.1 POLIMEROS ^{1 2}

La palabra polímero se deriva de los vocablos griegos “*poli*” que significa muchos y “*meros*” que significa partes. Entonces, se define a un polímero como una molécula de cadena lineal larga que está compuesta de un gran número de unidades repetitivas de estructura idéntica. **Macromolécula** es un término que es sinónimo al de polímero. Los polímeros son sintetizados de moléculas simples llamadas **monómeros** a través de un proceso llamado **polimerización**. Ciertos polímeros, tales como las proteínas, la celulosa y la seda se encuentran en la naturaleza, mientras que muchos otros, entre los que se incluyen el poliestireno, el polietileno y el nylon, son producidos mediante rutas sintéticas. En algunos casos ciertos polímeros que se producen de manera natural también se pueden producir de forma sintética. Un ejemplo de este caso es la goma natural, conocida como poliisopreno en su forma sintética.

Los polímeros que sufren cambios y son capaces de extenderse bajo condiciones ambientales tienen aplicaciones muy importantes como elastómeros. Además de la goma natural, existen muchos elastómeros sintéticos importantes entre los que se incluyen las gomas de nitrilo y butilo. Otros polímeros pueden presentar características que permitan la formación de fibras de gran longitud, útiles en aplicaciones textiles. Las fibras sintéticas, principalmente el nylon y el poliéster son buenos sustitutos de fibras naturales tales como el algodón, la seda y la lana.

En contraste con el uso de la palabra *polímero*, aquellos materiales comerciales que no sean elastómeros o fibras y que se deriven de polímeros sintéticos, son llamados **plásticos**. Una típica resina plástica comercial puede contener dos o más polímeros además de varios aditivos y rellenos; los cuales se adicionan para mejorar una propiedad en particular tal como su procesabilidad, su estabilidad térmica o ambiental o el módulo del producto final.

El nacimiento de la ciencia de los polímeros se puede rastrear hasta mediados del siglo XIX. La palabra polímero fue usada por primera vez por el químico sueco Berzelius en 1833. En los años de 1830, Charles Goodyear desarrolló el proceso

¹ Fried, J.R. “**Polymer Science & Technology**”, Prentice Hall, PTR, 2nd Ed. U.S.A. 2003. Capítulo 1.

² Stevens, M.P. “**Polymer Chemistry, an introduction**”, Oxford University Press, 3rd Ed. U.S.A. 1999. Capítulo 1

de vulcanización que transformó el látex pegajoso de la goma natural en un elastómero útil en la fabricación de llantas. Durante el año de 1839 se reportó la polimerización de estireno, durante los años de 1860 se publicaron las síntesis del poli(etilenglicol) y el poli(etilensuccinato) al igual que sus estructuras.

Por el mismo tiempo se aisló el isopreno como un producto de degradación de la goma, sin embargo no quedó claro en su momento como se incorporaba el isopreno en el polímero.

El primer polímero verdaderamente sintético usado en escala comercial fue una resina de fenol-formaldehído, desarrollada durante los primeros años del siglo XX, que ahora es conocida con el nombre de baquelita. Más adelante, durante los años de 1920, otros polímeros como pinturas alquílicas y la goma de polibutadieno fueron introducidas, aunque a pesar del éxito de estos materiales, los científicos aún no tenían claro el concepto de la estructura de un polímero. En ese momento la teoría más aceptada era la que explicaba que los polímeros eran agregados de pequeñas moléculas, muy semejantes a los coloides, pero que se mantenían unidas por algunas fuerzas secundarias “misteriosas”. Eventualmente se descubrió que las propiedades de los polímeros se deben a las fuerzas intermoleculares ordinarias que se llevan a cabo entre las moléculas de elevado peso molecular, como por ejemplo puentes de hidrógeno, interacciones iónicas.

En años más recientes se han desarrollado importantes avances en la ciencia de los polímeros, que entre otros ejemplos incluyen los siguientes:

- Se han desarrollado polímeros con excelentes propiedades de estabilidad térmica y oxidativa, para ser utilizados en aplicaciones de alto rendimiento en aeronáutica.
- Como plásticos de ingeniería, es decir polímeros diseñados para reemplazar metales.
- Fibras aromáticas de alta dureza, algunas basadas en la tecnología de los cristales líquidos.
- Polímeros no inflamables.
- Polímeros degradables, entre los que se incluyen los que permiten la liberación controlada de fármacos y drogas.

- Polímeros de una amplia variedad en aplicaciones médicas.
- Polímeros conductores, entre los que se encuentran aquellos que exhiben conductividades eléctricas comparables a los metales.
- Polímeros que sirven como soportes insolubles para catalizadores o síntesis de ácidos nucleicos.

3.2 FUENTES DE RADIACION^{3 4}

Las radiaciones ionizantes de alta energía son usadas para iniciar reacciones químicas incluidas las de radioisótopos naturales y artificiales (por ej. radiaciones α , β y gamma), rayos X, partículas cargadas aceleradas, etc. De todas éstas, la radiación gamma y los electrones acelerados son las más empleadas en la química de radiaciones.

Las fuentes de radiación de alta energía se pueden dividir en 3 grupos:

- 1) Aquéllas que emplean isótopos radiactivos naturales o artificiales,
- 2) Las que utilizan alguna forma de partículas aceleradas, y
- 3) Los reactores nucleares.

El primer grupo consiste de las fuentes clásicas de radiación, Radio y Radón, e isótopos artificiales tales como Cobalto 60, Cesio 137, Estroncio 90.

El segundo grupo incluye los generadores de rayos X, varios tipos de aceleradores de electrones tales como el de Van de Graaff y el ciclotrón utilizado para generar haces de iones positivos acelerados.

Los reactores nucleares han sido usados como fuentes de radiación, generalmente de radiación de neutrones, aunque también pueden actuar como fuentes de radiación mixta (α , β , γ y neutrones). Las fuentes de rayos gamma de Co^{60} y aceleradores de electrones (por ej. generadores de transmisión de electrones) son actualmente las fuentes de radiación más utilizadas para aplicaciones comerciales.

³ Pikaev, A; Woods, R. “**Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing**”, John Wiley & Sons Inc.; U.S.A. 1994. Cap. 2.

⁴ Ivanov, V.S. “**New Concepts in Polymer Science. Radiation Chemistry of Polymers**”. VSP, Utrecht; The Netherlands, 1992. Cap. 1

3.2.1 Fuentes de radiación de vida media larga

En la química de radiaciones de polímeros, la radiación α no se usa por su baja profundidad de penetración. Los pocos ejemplos de esta aplicación se refieren principalmente a la polimerización inducida por la radiación en sistemas gaseosos. Por las mismas razones, las fuentes de radiaciones β son difícilmente usadas, aunque ha sido reportado que en algunos casos de polimerización puede ser recomendable el uso de estas fuentes porque aseguran la irradiación regular de grandes superficies.

El cobalto-60 (Co^{60}) y, con menor frecuencia, el cesio-137 (Cs^{137}) son usados en química de radiaciones como fuentes de radiación gamma. La radiación de una fuente de radioisótopos puede ser monoenergética o no, pero ésta debe exhibir muchas energías discretas. Por ello, para un isótopo de Co^{60} , se observan 2 líneas discretas con energías de fotón de 1.33 y 1.17 MeV. La vida media del Co^{60} es de 5.3 años y la del Cs^{137} es 30 años (con un valor de energía de radiación de 0.66 MeV).

La formación del radionúcleo de Co^{60} a partir de un isótopo estable (Co^{59}) toma lugar en los canales de un reactor nuclear de acuerdo a la siguiente reacción:

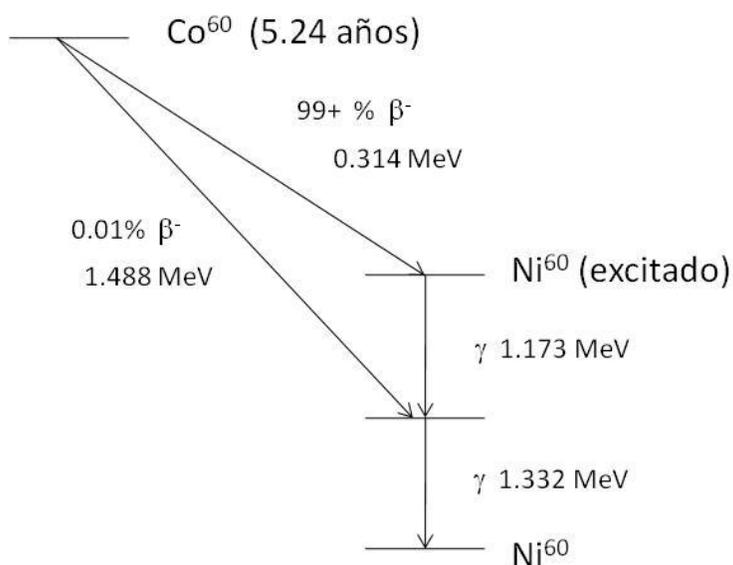


Figura 1. Decaimiento del Cobalto 60.

3.2.2 Fuentes de radiación gamma

Estas fuentes deben estar rodeadas por un blindaje relativamente delgado de un material denso para proteger al operador. Existen muchos diseños para las fuentes de Co^{60} , pero en general, se clasifican en 2 grupos. En el primero, el Co^{60} rodea una cavidad que contiene a la muestra que será irradiada y todo a su vez, está rodeado por una masa compacta del blindaje, generalmente plomo (gamma cell). Estas fuentes de tipo cavidad son compactas y pueden ser diseñadas para dar una radiación uniforme de alta intensidad a todo el volumen de la muestra, aunque la intensidad de radiación no puede ser variada. La naturaleza del diseño limita tanto al tamaño de la muestra que puede ser irradiada como al volumen de la cavidad.

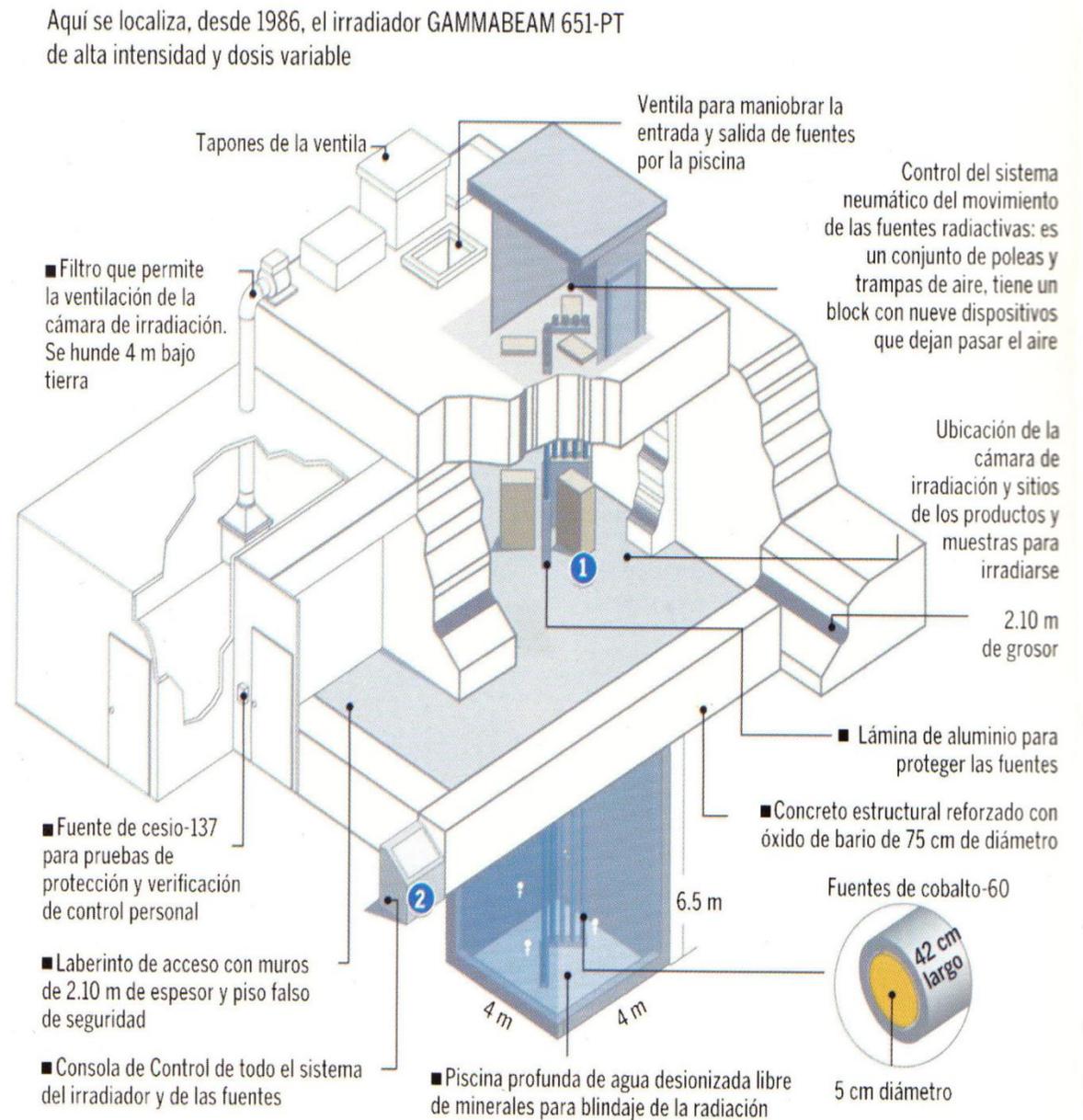
Por otro lado, las fuentes gamma diseñadas para uso comercial deben de manejar muestras más grandes y por lo regular tienen la forma de una pequeña cámara con protección a la exposición de Co^{60} , cerca del centro de la cámara.

Este tipo de fuentes puede irradiar un mayor volumen de material que una fuente de cavidad; la intensidad de radiación puede ser variada moviendo la muestra más lejos o más cerca de la fuente. Sin embargo, una desventaja es la gran cantidad de área requerida y el blindaje de concreto; sin embargo, las fuentes más grandes de Co^{60} (> 10,000 Curies) son de este tipo. En la figura 2 se presenta el Irradiador Gammabeam 651-PT que se encuentra ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares en la UNAM.

3.3 CARACTERÍSTICAS E INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA

La radiación utilizada en una aplicación en particular la determina la naturaleza y el tamaño de los objetos a irradiar así como también la penetración requerida, ya que los diferentes tipos de radiación dan diferentes relaciones entre la profundidad y la dosis. Por ejemplo, los sistemas en fase gaseosos pueden ser irradiados de manera uniforme y eficiente por electrones, mientras que para irradiar de manera uniforme muestras sólidas o en estado líquido se requiere por lo general, uno de los tipos de radiación más penetrante como la radiación gamma o la radiación X. Las radiaciones menos penetrantes son usadas sólo si la reacción se tiene que

llevar a cabo en las capas superficiales de una muestra sólida. Los 3 mecanismos de interacción de la radiación electromagnética con la materia son:



Fuente: Dr. Epifanio Cruz Zaragoza del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM

Figura 2. Irradiador Gammabeam 651-PT ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

3.3.1. Efecto Fotoeléctrico

El fotón interactúa 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 una órbita exterior al núcleo con una energía cuyo valor es dado por la relación:

$$E_e = E_\gamma - E_{ea}$$

donde:

E_e = Energía del fotoelectrón

E_γ = Energía del rayo gamma absorbido

E_{ea} = Energía de 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, o sea de superiores niveles de energía, 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.

3.3.2. Efecto Compton

Cuando un rayo gamma tiene una mayor energía que en el caso previo, éste no es absorbido completamente en una colisión. 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 comunicarles su energía. La energía del rayo dispersado se obtiene por la relación:

$$E_{g2} = E_{g1} - E_{ea}$$

Donde:

E_{g2} = Energía del rayo dispersado

E_{g1} = Energía del rayo incidente

E_{ea} = Energía de amarre del electrón lanzado.

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por medio del efecto fotoeléctrico.

3.3.3 Producción de pares

Cuando la energía del rayo gamma incidente es muy alta, al interactuar con el campo magnético del núcleo se transforma en masa y produce 2 partículas β , una negativa y otra positiva. Como son producidos 2 electrones con masa, es necesaria al menos una energía equivalente a ellas ($2 \times 0.51 = 1.02$ MeV). Si la energía del rayo gamma 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 interactúa con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose ahora 2 rayos gamma 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 producción de pares.

De este modo, el efecto fotoeléctrico es el predominante de los rayos gamma con energías menores a 60 keV cuando atraviesan aluminio y menores a 600 keV si plomo es el medio de absorción. El efecto Compton predomina para energías de rayos gamma 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 al efecto Compton.

3.4 UNIDADES UTILIZADAS EN RADIACIÓN

Las unidades aceptadas internacionalmente han sido definidas por la Comisión Internacional de Unidades de Radiación (CIUR); dichas unidades están dadas en el sistema internacional (SI) y son el Becquerel, el Gray y el Sievert, que tienen

basada su definición en el sistema MKS. Las unidades antiguas desplazadas son el Curie, el rad y el rem.

3.4.1 El roentgen

El roentgen se define como la cantidad de radiación ionizante X o gamma, que producirá $\frac{1}{3} \times 10^{-9}$ C de carga eléctrica en 1 cm^3 de aire en condiciones normales. De manera equivalente, el roentgen es aquella cantidad de radiación que deposita una energía de 8.76×10^{-3} J en un kg de aire.

3.4.1 El rad

Para la mayoría de las aplicaciones, el roentgen ha sido reemplazado por el rad (el cual es un acrónimo de dosis absorbida de radiación, con sus siglas en inglés, **radiation absorbed dose**), se define de la siguiente manera:

Un rad es la cantidad de de radiación que deposita 10^{-2} J de energía en 1 kg de material absorbente. Su equivalencia con el gray es la siguiente:

$$1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy} \quad (\text{se utiliza con mayor frecuencia } 10 \text{ kGy} = 1 \text{ Mrad})$$

De la equivalencia anterior, se puede observar que 1 gray indica la absorción de un joule de energía por 1 kg de material ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J}/1 \text{ kg}$).

Un rad es una unidad capaz de ser medida o determinada físicamente, en principio, para cualquier tipo de radiación y cualquier tipo de material expuesto.

3.5 DOSIMETRÍA

La dosimetría nos permite tener una medida cuantitativa de la intensidad de radiación en un punto dado, a través de la medición de los cambios físicos y químicos que produce la energía depositada por la radiación en un sistema.

La dosimetría se clasifica comúnmente en absoluta o primaria y relativa o secundaria. En la dosimetría absoluta se hace una medición directa de la dosis y en la dosimetría relativa, la respuesta a la radiación absorbida se conoce por comparación de dosímetros primarios.

Como dosímetros primarios están los calorímetros y las cámaras de ionización. Entre los dosímetros secundarios se tienen soluciones acuosas, emulsiones fotográficas, colorantes, cristales, plásticos, sales, monitores biológicos y enzimáticos.

3.5.1 Rendimiento radioquímico

El rendimiento radioquímico es un parámetro muy importante en la química de radiaciones, ya que nos permite evaluar el número de transformaciones que se generan mediante la radiación por cada 100 eV.

$$G = \text{número de transformaciones} / 100 \text{ eV}$$

El número de transformaciones, se refiere al número de iones, radicales, monómeros, moléculas, etc., formados durante el proceso de irradiación.

3.5.2 Dosímetros de Fricke y Fricke modificado

El principio de estos dosímetros es trabajar con soluciones de sulfato ferroso, y de medir de manera cuantitativa a través del rendimiento radioquímico la oxidación de estas sales ferrosas, en un punto sometido a irradiación.



El trabajar con soluciones distintas de sulfato ferroso, genera diferentes rendimientos radioquímicos y también la posibilidad de medir rangos más amplios de dosis de radiación.

La composición del dosímetro de Fricke es la siguiente:

$1.4 \times 10^{-3} \text{M FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ó $1 \times 10^{-3} \text{M Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

10^{-3}M NaCl

$0.4 \text{M H}_2\text{SO}_4$ (pH=0.46), saturadas con aire.

Rendimiento radioquímico: $G(\text{Fe}^{3+})=15.5$ (Co^{60} rayos- γ).

Rango de medición: 4×10^{-3} a 4×10^{-4} rads (40 - 400 Gy)

La composición del dosímetro de Fricke modificado es la siguiente:

10^{-3}M FeSO_4

10^{-3}M CuSO_4

$5 \times 10^{-3}\text{M H}_2\text{SO}_4$ (pH=0.46), saturadas con aire.

Rendimiento radioquímico: $G(\text{Fe}^{3+})=0.66, 0.68$ (Co^{60} rayos- γ).

Rango de medición: 10^5 a 10^7 o 10^8 rads (1,000 – 100,000 Gy ó 10^6 Gy)

La diferencia entre estos dos tipos de dosímetros radica, en que el de Fricke modificado no depende de la concentración de oxígeno presente en la saturación con aire. El oxígeno es el reactivo que permite llevar a cabo la oxidación de las sales ferrosas.

Los iones ferrosos en solución acuosa son oxidados por irradiación y forman iones férricos con pico de absorción a 304-305 nm. Por medición de la densidad de transmisión óptica “D.O.” (absorbancia) a esa longitud de onda y conociendo su absortividad molar (coeficiente de extinción molar ϵ) de iones férricos a 304 nm, además del rendimiento radioquímico (valor G) de los iones férricos, la dosis absorbida en Gy puede determinarse mediante la siguiente fórmula:

$$D_{\text{absorbida}} = \frac{9.468 \times 10^6 \times D.O.}{\epsilon l \rho G_{\text{producto}}}$$

Donde:

$D_{\text{absorbida}}$ = dosis absorbida [Gy]

ϵ = coeficiente de extinción molar [1/M cm]

l = diámetro de la celda empleada (por lo general 1 cm)

ρ = densidad de la solución [g/ml]

G = rendimiento radioquímico

D.O. = absorbancia

La intensidad de la dosis de radiación se calcula como:

$$I_{\text{dosis}} = \frac{D_{\text{absorbida}}}{t_{\text{irradiación}}} = \frac{9.468 \times 10^6}{\epsilon l \rho G} \times \frac{D.O.}{t_{\text{irradiación}}}$$

Donde:

I_{dosis} = intensidad de dosis [Gy/min]

3.6 EFECTOS DE LA RADIACIÓN EN POLÍMEROS^{5, 6, 7, 8}

3.6.1 Polimerización y Tipos de Polimerización³

Polimerización es la síntesis de compuestos de alto peso molecular (polímeros) por la adición sucesiva de compuestos de bajo peso molecular (el monómero) a un sitio activo al final de la creciente cadena polimérica. Los monómeros son compuestos que contienen enlaces múltiples (p.e. $-\text{C} \equiv \text{C}-$, $>\text{C} = \text{C}<$, $>\text{C} = \text{O}$, $-\text{C} \equiv \text{N}$), o grupos cíclicos (p.e. óxidos de olefinas, lactonas) cuyo anillo se puede abrir al seguir el curso de la reacción.

Las reacciones de polimerización se dividen en: **homopolimerización**, la cual se desarrolla con un solo monómero, y la **copolimerización**, la cual consta de 2 o más monómeros; los productos, de alto peso molecular, obtenidos del proceso reciben el nombre de **copolímeros**.

Los copolímeros se dividen en:

a) Copolímeros Alternos. En éste tipo, las unidades monoméricas tienen un orden definido. Por ejemplo si A y B son monómeros, el arreglo será:

– ABABABABABAB –

⁵ Pikaev, A; Woods, R. “**Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing**”, John Wiley & Sons Inc.; U.S.A. 1994. Caps. 8 y 9.

⁶ Ivanov, V.S. “**New Concepts in Polymer Science. Radiation Chemistry of Polymers**”. VSP, Utrecht; The Netherlands, 1992. Cap. 1

⁷ Nasef, M.M., Hegazy, E.S.A. “**Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films**”. Prog. Polym Sci, 2004, **29**, 499-561.

⁸ Bhattacharya A., Misra B.N.; “**Grafting: A versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications**”. Prog. Polym. Sci., 2004, **29**, 767-814

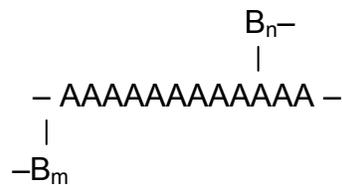
b) Copolímeros Irregulares (o Estadísticos). Esta clasificación corresponde a aquellos en los que las unidades de monómeros tienen un arreglo al azar:



c) Copolímeros en Bloque. Para este caso, los bloques de homopolímeros y/o los copolímeros estadísticos (ambos diferentes en composición) forman bloques alternados en una cadena lineal:



d) Copolímeros de Injerto. Se trata de macromoléculas ramificadas en las cuales, tanto la cadena principal como las ramificaciones, son diferentes en composición:



3.6.2 Copolímeros de Injerto⁵

En principio, la copolimerización de injerto es un proceso en el cual un monómero o monómeros son unidos covalentemente a una cadena polimérica principal para formar un copolímero ramificado.

En la representación previa, A es la cadena polimérica principal, B_n y B_m son los injertos laterales a la cadena originalmente del monómero B. El número de cadenas ramificadas junto con el grado de polimerización en los injertos B_n y B_m es llamado rendimiento de injerto, el cual se determina de manera gravimétrica como el porcentaje de incremento en la masa. Tanto la cadena polimérica principal como las laterales pueden ser homopolímeros o copolímeros.

La copolimerización por injerto se lleva a cabo como resultado de la formación de sitios activos en la cadena principal de polímero. Estos sitios activos pueden ser radicales libres o grupos químicos iónicos, los cuales inician la reacción de polimerización. La formación de estos sitios activos en la cadena principal puede llevarse a cabo por diferentes métodos como el tratamiento por plasma, radiación de luz UV, descomposición del iniciador químico y radiación de alta energía. De

todos, el método de copolimerización de injerto inducido por radiación de alta energía ha sido más ampliamente investigado.

3.6.3 Modificación Radioquímica de Polímeros⁴

Como ya se mencionó, la radiación ionizante en polímeros conduce a la formación de intermediarios muy reactivos: Radicales libres, iones y moléculas excitadas. Todos estos intermediarios dan como resultado cambios fundamentales en la estructura química y, como consecuencia, en las propiedades de los polímeros. Particularmente ocurren: la formación de reticulaciones inter- e intramoleculares; rompimiento de enlaces en la cadena principal, en los grupos laterales; reacciones de oxidación e injerto. Se forman y descomponen grupos vinílicos, vinilenos, vinilidenos; también se lleva a cabo la ciclización e isomerización (cis-trans). El grado de estas transformaciones depende de la naturaleza del polímero, así como de las condiciones de su tratamiento antes y después de la irradiación. El control correcto de estos factores hace posible llevar a cabo modificaciones útiles en polímeros y sistemas poliméricos.

Se conoce con el nombre de *modificación* al cambio deseado en las propiedades de un polímero, p.e. la introducción de nuevas propiedades o la eliminación de cualidades no deseadas y al mismo tiempo la retención de propiedades útiles en el polímero inicial. Estas modificaciones químicas y estructurales pueden ser distinguidas. Se conocen como *modificaciones estructurales* a la transformación de la estructura supermolecular de los polímeros con la retención de la estructura química de las macromoléculas. Por su parte, las *modificaciones químicas* se refieren a la formación de un sistema de enlaces covalentes entre las macromoléculas, ó la introducción de fragmentos, de otra naturaleza química, unidos por enlaces químicos en las macromoléculas iniciales.

Cuando un polímero es irradiado puede sufrir dos modificaciones principales: la reticulación del mismo o su degradación. Para poder predecir el comportamiento que tendrán los carbonos en la cadena del polímero al ser expuestos a la radiación ionizante, se utiliza una regla empírica que dice que los polímeros del tipo: $\sim\text{CH}_2\text{—CHR}\sim$, p.e. polímeros que contienen un átomo de hidrógeno en cada

átomo de carbono en la cadena principal, por lo general tienden a reticular, como es el caso del ácido acrílico (AAc) y la N-isopropilacrilamida (NIPAAm); mientras que los polímeros del tipo: $\sim\text{CH}_2\text{—CRR}'\sim$, p.e. aquéllos que contienen átomos de carbono cuaternarios, y polímeros del tipo $\sim\text{CX}_2\text{—CX}_2\sim$ (en donde X representa a un halógeno), predominantemente tienden a degradarse.

Para algunos polímeros, p.e. poli(cloruro de vinilo), polipropileno, poli(etilentereftalato), etc., son posibles ambos efectos, la degradación y la reticulación. Existen ciertas condiciones de predominancia para cada una. Por ejemplo, el policarbonato pertenece a la clasificación de polímeros que reticulan a dosis bajas de absorción (20 kGy), pero se degrada a dosis altas (100 kGy). El alcohol polivinílico por lo general tiende a la degradación, pero reticula en presencia de agua.

Entonces, ¿a qué se debe la división de los polímeros en estos 2 tipos? Y ¿en qué está basada esta división? Se han hecho intentos para explicar este fenómeno tomando en cuenta la energía de formación (rompimiento) de los enlaces C—C (350 kJ/mol) y C—H (415 kJ/mol). Al comparar estas energías de enlace podemos asumir que existe una mayor probabilidad de rompimiento de la cadena principal que la abstracción de átomos de hidrógeno. Sin embargo, al irradiar la mayoría de los polímeros prevalecen procesos de reticulación debidos al rompimiento de enlaces C—H. Esta aparente contradicción desaparece si tenemos en cuenta que como resultado de la absorción de la energía de radiación, los enlaces C—C y C—H se rompen al mismo tiempo. En el caso de polímeros reticulados, un número considerable de enlaces C—C que se rompieron se recombinan nuevamente, y como resultado, los rompimientos de los enlaces C—H son los que predominan. Por otro lado, en la degradación polimérica, la rápida recombinación de cadenas terminales, por impedimentos estéricos, es muy difícil. Por tanto, como resultado de la desproporción, los radicales poliméricos se estabilizan con la formación de 2 grupos terminales y así, la degradación es terminada.

3.6.4 Copolimerización de injerto inducida por radiación^{9, 10}

Este tipo de copolimerización comenzó a investigarse en la década de 1950 y hasta hoy es objeto de una exhaustiva investigación cuyo propósito es obtener materiales modificados para diferentes aplicaciones. Al aplicar este método, es posible cambiar, entre otras propiedades, la humedad, adhesión, metalización, propiedades antiestáticas, y biocompatibilidad del polímero.

La copolimerización de injerto inducida por radiación posee gran potencial para simplificar el proceso de tratamiento, ya que no deja residuos peligrosos y reduce el costo de producción. También tiene la propiedad de iniciar la polimerización en un amplio rango de temperaturas, en masa, en solución y emulsión, e incluso en estado sólido. Además, ofrece una manera única de combinar 2 polímeros altamente incompatibles dando origen a nuevas propiedades en los polímeros injertados. La naturaleza tan versátil de esta técnica se le atribuye a la habilidad que se tiene para controlar el grado de injerto al seleccionar las condiciones apropiadas de irradiación. Por ejemplo, para aplicaciones que requieren membranas delgadas, esta técnica demuestra una clara ventaja donde la dificultad en la forma del copolímero injertado en una lámina uniforme y delgada puede ser eliminada por la posibilidad de comenzar un proceso con la película delgada que tenga la forma física de la membrana.

3.6.5 Injertos iniciados mediante radiación ionizante⁸

3.6.5.1 Injerto por radicales libres. La irradiación de macromoléculas puede causar una ruptura homolítica y como consecuencia la formación de radicales libres en el polímero. En la técnica de radiación, **la presencia de un iniciador no es esencial**. El medio es importante en este caso, por ejemplo si la irradiación se lleva a cabo en aire puede haber formación de peróxidos en el polímero. El tiempo de vida del radical libre depende de la naturaleza de la cadena polimérica principal y del porcentaje de cristalinidad.

⁹ Nasef, M.M., Hegazy, E.S.A. “Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films”. Prog. Polym Sci, 2004, **29**, 499-561.

¹⁰ Bhattacharya A., Misra B.N.; “Grafting: A versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications”. Prog. Polym. Sci., 2004, **29**, 767-814

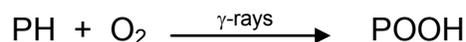
El injerto procede en 3 diferentes maneras:

- a) Por pre-irradiación,
- b) Peroxidación o pre-irradiación oxidativa, y
- c) Por irradiación simultánea o directa.

3.6.5.2 Métodos de pre-irradiación y pre-irradiación oxidativa⁷. Estos métodos pueden envolver una combinación de 2 pasos:

1. Irradiación de la cadena polimérica principal para formar radicales activos, en el caso del método de pre-irradiación.
2. El paso de irradiación se lleva a cabo en aire, en una pre-irradiación oxidativa o peroxidación, los radicales generados reaccionan con el oxígeno para formar peróxidos e hidroperóxidos, los cuales inician el injerto por descomposición térmica al ponerse en contacto con las unidades monoméricas. La reacción global en la copolimerización por injerto en la cadena principal de hidrocarburos por el método de pre-irradiación puede representarse con las siguientes ecuaciones:

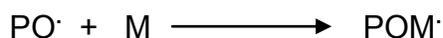
Formación de hidroperóxidos:



Descomposición Térmica:



Iniciación:



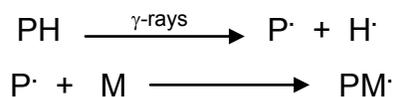
Propagación:



en donde PH es la cadena polimérica principal, POOH es el radical hidroperóxido, PO· es el radical primario y POM· es la cadena injertada principal y POM·_{n+1} es la cadena injertada creciente.

Por otro lado, si la irradiación se lleva a cabo en condiciones de vacío o atmósfera inerte los radicales formados permanecen atrapados en la cadena polimérica

principal e inician el proceso de injerto en presencia de las unidades monoméricas de acuerdo al siguiente mecanismo (método de pre-irradiación):



La estabilidad de P· y PM· depende principalmente de la cristalinidad de la cadena polimérica principal, la temperatura y el período de almacenamiento de las películas irradiadas. Una comparación entre las principales características de los métodos de pre-irradiación (a) y el de irradiación simultánea (c) se muestra en la tabla 1. Hasta el momento, no se ha decidido directamente cual de los 2 métodos de irradiación es mejor; en la práctica, el método de pre-irradiación ha llamado mucho la atención porque la formación de homopolímero es poca y el injerto se puede llevar a cabo en cualquier momento e incluso lejos de fuentes radioactivas.

Características	Irradiación Directa	Preirradiación
Dosis de Irradiación	Baja	Alta
Intensidad de la dosis	Baja	Alta
Atmósfera	Vacío, nitrógeno o inerte	Vacío, nitrógeno, inerte o aire
Tipo de radicales iniciados	Radicales libres	Radicales atrapados
Base polimérica	Polímeros sensibles a la radiación	Polímeros resistentes a la radiación
Efecto de homopolimerización	Alto	Bajo
Temperatura	No necesaria	Necesaria para romper los peróxidos
Tiempo de reacción	Relacionado con la dosis de radiación	No relacionado con la dosis de radiación

Tabla 1. Comparación entre las principales características de los métodos de irradiación y preirradiación de la copolimerización por injerto.

3.6.5.3 Método de irradiación simultánea o directa^{7, 8}. En esta técnica que es la más simple para preparar copolímeros de injerto, la cadena polimérica principal es irradiada en presencia del monómero que puede encontrarse en diferentes estados de agregación: vapor, líquido (en masa/en solución). La irradiación se lleva a cabo en atmósfera inerte (por ejemplo N₂) o, preferentemente, bajo condiciones de vacío que conduce a la formación de radicales libres activos, tanto en la cadena polimérica principal como en las unidades monoméricas. El mecanismo de reacción en este sistema de injerto se puede representar de la siguiente forma:

Irradiación:



Iniciación:



Propagación:



Terminación:



Donde P es la matriz polimérica, M son las unidades monoméricas, P· y M· son los radicales primarios, respectivamente, PM· es la cadena inicial injertada. PM·_n y PM·_m son las cadenas injertadas, que van creciendo, del copolímero.

En la irradiación simultánea existe una gran posibilidad de que los radicales primarios de la cadena polimérica principal (P·) se desactiven debido a una mutua recombinación entre ambas unidades primarias.

Por otro lado, la homopolimerización se inicia por la reacción de los radicales formados durante la radiólisis del monómero con las moléculas remanentes del mismo en la solución de injerto.

La reacción procede a favor de la copolimerización por injerto cuando el producto de la irradiación [G(R°)] de la película de polímero es mucho mayor que la del

monómero. Por otro lado, la homopolimerización se lleva a cabo cuando el producto de irradiación del monómero es mucho más grande que el del polímero. A pesar de ser en principio el método más eficiente, la copolimerización simultánea por injerto tiene una seria limitación debida al alto nivel de formación de homopolímero. Sin embargo, un gran número de condiciones pueden ser adoptadas para superar este problema y mejorar la eficiencia del injerto al mantener la formación de radicales en la cadena polimérica principal en mayor proporción que en las unidades monoméricas. Estas condiciones incluyen, la adición de inhibidores poliméricos como sales de Cu^{2+} y Fe^{2+} , el uso de buenos disolventes que hinchen, la selección de bajos rangos de dosis para evitar la rápida terminación del crecimiento de las cadenas injertadas, y la adición del monómero, ya sea en forma de vapor o líquido, a la cadena polimérica principal mientras éste se encuentre en forma sólida.

3.7 RETICULACIÓN EN POLÍMEROS^{11 12}

Muchas de las propiedades físicas de un polímero pueden ser modificadas mediante su irradiación, provocando cambios en el peso molecular debidos al rompimiento de la cadena principal, o una reticulación la cual provoca inicialmente un aumento en el peso molecular, y finalmente la formación de una red, la cual provoca un cambio total en sus propiedades fisicoquímicas y en el comportamiento mecánico.

Esta formación de redes puede ser producida por medios químicos, o por radiación la cual tiene grandes ventajas ya que puede realizarse sin aditivos, en cualquier estado físico (líquido, sólido o en solución) y a cualquier temperatura.

3.7.1 Rompimiento de la Cadena Principal de Polímeros

El rompimiento de la cadena principal de polímeros de cadena lineal larga debe ser distinguido de la depolimerización aunque ambos métodos envuelven una

¹¹ Güven, O. “**Crosslinking and Scission in Polymers**”, Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, 1990

¹² Stepto, R.F.T. “**Polymer Networks. Principles of their formations. Structure and Properties**”, Blackie Academic & Professional. London, UK. 1998.

reducción en el peso molecular promedio y su correspondiente cambio en las propiedades físicas. Se puede entender que las condiciones para que se lleve a cabo el rompimiento de la cadena principal envuelve una distribución aleatoria a lo largo del esqueleto molecular, así que cualquiera que sea la distribución del peso molecular inicial, tiende rápidamente hacia una distribución aleatoria del peso molecular. Por otra parte, en donde el rompimiento de la cadena no ocurra de manera aleatoria, puede ocasionar que aparezcan diferentes condiciones, sin embargo existe poca información publicada a excepción de que se trate de un polímero en multifases (parcialmente cristalino) o un copolímero.

3.7.2 Reticulación

El comportamiento y especialmente las propiedades mecánicas de cadenas poliméricas muy largas bajo la acción de la radiación ionizante, depende no solo de la estructura química y la movilidad de la cadena (y por tanto de la temperatura), sino también de la asociación entre las moléculas adyacentes, de la cristalinidad, la rigidez como ocurre en el estado vítreo, las ramificaciones de la cadena, enlaces de hidrógenos, etc. La reticulación es un arreglo, una forma intermolecular que representa enlaces químicos permanentes entre lo que originalmente eran moléculas separadas. Los entrecruzamientos pueden ocurrir de manera directa, por ejemplo de la cadena de un polímero hacia otra como en los enlaces C – C, o pueden ocurrir de manera indirecta, vía una cadena química corta como por ejemplo en los enlaces de azufre S en la vulcanización de la goma. El efecto de tales enlaces depende no solo de la densidad y la estructura química de los enlaces individuales, o incluso de la movilidad molecular y la morfología, sino también de la distribución de estos entrecruzamientos. Puede ser que estén distribuidos de manera aleatoria excepto en algunas regiones en particular, por ejemplo regiones cristalinas; o pueden estar correlacionados, por ejemplo si un polímero A está unido a un polímero B en un punto P, existe una probabilidad por arriba del promedio de que B esté unido a la molécula de polímero C cerca del mismo punto P. La distribución de los entrecruzamientos también se debe comparar en las regiones cristalinas y en las regiones amorfas (que son las más

flexibles). Aditivos adecuados como carbón en los hules pueden jugar un importante papel en el entrecruzamiento. La teoría de la alta elasticidad es bien conocida y depende de la aproximación estadística al arreglo molecular, con correcciones para el volumen mutuamente excluido, la rigidez de la cadena, los efectos terminales, etc.

Muchas de estas propiedades físicas que dependen de la densidad de entrecruzamiento son también dependientes de las ramificaciones de la cadena, los cuales pueden comportarse, por períodos limitados de tiempo, como entrecruzamientos permanentes. El comportamiento mecánico de un entrecruzamiento y una red ramificada será compuesto por una elongación permanente además de un flujo, siendo el segundo en mayor medida provocado por los cambios en ramificaciones debidos al estrés. Esto abre una intrigante posibilidad para analizar el comportamiento mecánico de tales entrecruzamientos y redes ramificadas en términos de su densidad de unión.

El entrecruzamiento puede ser producido en cadenas largas de polímeros por un gran número de agentes químicos, pero también por radiación de alta energía, la cual tiene un mayor número de ventajas: La reacción muestra una dependencia relativamente menor a la temperatura; no deja residuos químicos similares a aquéllos dejados por catalizadores químicos; puede ser inducida sobre un enorme rango de intensidades por lo que la reacción puede ser estudiada a detalle en cualquier parte. Además muchas de estas reacciones de entrecruzamiento son directamente proporcionales a la dosis, así que el análisis cuantitativo se puede conseguir, lo que permite una relación directa entre la densidad de reticulación y las propiedades físicas.

3.7.3 Reticulación aleatoria

La forma más sencilla de entrecruzamiento es aquella donde los dos radicales en moléculas adyacentes se juntan para formar un entrecruzamiento directo. El primer cambio sólo es el incremento en el peso molecular, como el que se da cuando dos moléculas lineales son unidas de manera aleatoria para formar un tipo de estructura X (lógicamente con longitudes diferentes). Esto se demuestra por un

pequeño incremento en la viscosidad, aunque el peso molecular masa promedio M_w , si es medido por dispersión de luz, mostrará un gran cambio.

Un cambio más drástico ocurre cuando existe un promedio (δ) de una unidad de entrecruzamiento (=0.5 de entrecruzamiento ya que cada reticulación requiere una unidad de reticulación en cada una de las cadenas) por cada molécula de peso molecular masa promedio M_w . En esta concentración se localiza el punto de gel, en el cual existe una incipiente red tridimensional, cuyas propiedades son inherentemente diferentes a las del polímero original. Esta red es básicamente una molécula sencilla tridimensional por lo que no se puede decir que sea sólida, líquida o gaseosa. Con el incremento en la dosis de radiación o el grado de entrecruzamiento, esta red (o gel) produce un incremento (de gel) en la fracción del total, mientras que los residuos de las moléculas solubles (sol) disminuyen rápidamente. Existe una importante relación matemática entre la fracción soluble residual, s , y la densidad de entrecruzamiento. Esto puede ser expresado en términos del número de entrecruzamientos promedio (δ) por molécula de masa molecular masa promedio, o cuando este promedio sea muy grande y la fracción sol o el final de cada cadena sea casi imperceptible, es más conveniente expresarlo en términos del peso molecular promedio entre las uniones sucesivas M_c .

3.7.4 Entrecruzamiento y degradación combinados

A pesar de la absorción aleatoria de energía llevada a cabo por los polímeros irradiados, existe una diferencia muy pequeña entre aquellos que reticulan y aquellos que se degradan, los cuales involucran la ruptura selectiva de enlaces y la formación de radicales reactivos.

Para ver a qué grado toman parte los dos procesos en un polímero, por lo regular es conveniente utilizar la relación de Charlesby – Pinner:

$$s + \sqrt{s} = 2 / \delta = 2 r_g / r$$

la cual se aplica de manera estricta sólo a los polímeros, inicialmente con una distribución de pesos moleculares aleatoria ($M_w = 2M_n$), y para una distribución aleatoria de entrecruzamientos.

Esta relación ha sido ampliamente usada, algunas veces cuando no es apropiado, en lugar de relaciones más generales para otras distribuciones iniciales. Sin embargo, si el entrecruzamiento y la degradación ocurren en el mismo polímero, y ambos en proporción a la dosis (pero con predominio del entrecruzamiento), la distribución rápidamente será de forma aleatoria.

3.7.5 Entrecruzamiento de polímeros en solución

Muchos polímeros solubles en agua pueden ser reticulados por radiación, formando una red que se hincha con el agua. Al principio la cantidad de polímero hinchado aumenta con una dosis por encima de la dosis de iniciación de gel.

Una segunda característica es que a menor concentración de polímero es menor la dosis necesitada para formar una red entrecruzada. En otras palabras, mientras más lejos se mantengan las moléculas individuales, es más sencillo unir las. La explicación es que al irradiar las moléculas, también se está irradiando a las moléculas de agua y los fragmentos de ésta que se están formando ($H\cdot$, $OH\cdot$, $HO_2\cdot$) pueden atacar al polímero para producir radicales capaces de unirse entre ellos. Obviamente, a menor cantidad de moléculas de polímero será mayor el efecto que cada una tenga por estos fragmentos. El efecto neto es por tanto, debido al entrecruzamiento por efectos directos e indirectos.

Una tercera característica es que por debajo de una cierta concentración (típicamente alrededor de 1%), no es posible formar una red, incluso a muy altas dosis. Esto no se debe a que se presente alguna variación en los cambios químicos inducidos por radiación. La explicación es que la reticulación puede ser formada por radiación, ya sea entre las moléculas separadas, pero vecinas del polímero (uniones externas) o entre dos partes de la misma molécula. Tales uniones internas tienen la misma naturaleza química que las uniones externas, pero simplemente sirven para unir partes de la misma molécula para formar una

microrred. Tales uniones internas aumentan con la dosis las microrredes y como consecuencia se alejan más de otras moléculas.

Este aspecto del entrecruzamiento de polímeros en solución acuosa no ha recibido el estudio adecuado. La formación de redes hidrofílicas ha sido utilizado con propósitos médicos ya que los poros pueden ser reproducidos fácilmente por la dosis de radiación y actuar como una membrana selectiva.

A bajas dosis de radiación, el polímero forma estructuras submicroscópicas y separadas con propiedades físicas fácilmente controladas por la dosis de radiación. Una última característica es que estas reacciones pueden ser modificadas por la presencia de muy pequeñas concentraciones de aditivos, los cuales pueden reaccionar con los productos de radiación del agua o del polímero.

3.8 POLÍMEROS SENSIBLES A UN ESTÍMULO (“Polímeros inteligentes”) ^{13, 14}

El término “polímeros inteligentes” se refiere a sistemas poliméricos solubles, recubiertos en la superficie o reticulados, los cuales exhiben cambios relativamente grandes en su forma física o química como respuesta a pequeños estímulos físicos. En algunas ocasiones, a los polímeros “inteligentes” también se les ha llamado polímeros “sensibles a un estímulo” o “sensibles al ambiente”.

Existen muchos y diferentes tipos de polímeros sensibles a un estímulo; entre los estímulos más frecuentes podemos citar:

- Temperatura
- pH
- Iones
- Campo eléctrico
- Disolventes
- Luz o U.V.
- Campo magnético
- Presión

¹³ Hoffman, A.S. “**Intelligent Polymers in Medicine and Biotechnology**”, Macromol. Symp., Vol, 98, 645-664, 1995.

¹⁴ Eun Seok Gil, Hudson, S.M. “**Stimuli-Responsive Polymers and their bioconjugates**”, Prog. Polym. Sci., Vol. 29, 1173-1222, 2004.

A continuación se presentan las características más importantes de los polímeros y copolímeros que presentan respuesta a la temperatura y al pH, así como también las formas físicas de estos polímeros.

3.8.1 Formas físicas de los polímeros sensibles a un estímulo

Por lo general, los polímeros sensibles a un estímulo han sido utilizados en diferentes formas como se indica a continuación:

- 1.- Hidrogeles reticulados (permanentemente),
- 2.- Hidrogeles reversibles,
- 3.- Micelas,
- 4.- Interfaces modificadas, y
- 5.- Soluciones conjugadas.

Los hidrogeles están formados por una red tridimensional de cadenas poliméricas, en donde algunas partes están solvatadas por moléculas de agua y otras partes están unidas a otras por medios físicos o químicos. Esta estructura les confiere una propiedad muy interesante que es la capacidad de hincharse en medio acuoso sin disolverse. Por ello, los hidrogeles pueden formarse a partir de reticulaciones de polímeros hidrofílicos en agua, ya que el prefijo “hidro” es “acuoso”, y mantener así su estructura tridimensional después de absorber enormes cantidades de agua y posteriormente hincharse. Basados en las reticulaciones de los hidrogeles, las dimensiones de los hidrogeles sensibles a un estímulo pueden ser diferentes debido a un cambio alternativo de la hidrofobicidad e hidrofiliidad en la estructura molecular de las cadenas poliméricas hinchadas. Este tipo de hidrogel tiene una estructura reticulada que contiene al componente estímulo-sensible en las cadenas poliméricas, lo que causa el hinchamiento o colapso de acuerdo al cambio en el estímulo.

Otras formas de hidrogeles que responden a un estímulo pueden ser los que se transforman reversiblemente a soluciones debido al cambio en el entorno, mostrando las transiciones sol-gel por la alteración de las interacciones hidrofóbicas de las áreas reticuladas en el sistema acuoso. Debido a esto, este tipo de polímeros estímulo-responsivos han sido desarrollados, más para un

cambio de fase que para un cambio de dimensiones, y para ser usados por ejemplo, como hidrogeles que se apliquen en catéteres.

3.8.2 Polímeros sensibles a la temperatura

La temperatura es el estímulo más utilizado en sistemas poliméricos con respuesta al entorno que lo rodea. El cambio de temperatura no sólo es relativamente fácil de controlar, sino que también es fácilmente aplicable tanto in vivo como in vitro. La propiedad más característica de este tipo de polímeros estímulo-sensibles es la presencia de una temperatura crítica de solución, la cual se define como la temperatura en la que la fase de polímero y solución (o el otro polímero) presenta un cambio o discontinuidad de acuerdo a su composición. Si la solución polimérica (la mayoría siendo agua) presenta una fase por debajo de una temperatura específica, la cual depende de la concentración de polímero, y tienen una separación de fase por encima de esta temperatura, éstos polímeros poseen por lo general una temperatura crítica de solución más baja (LCST), que es la temperatura más baja en la curva de separación de fases en un diagrama concentración-temperatura. Si ocurriera lo contrario, ésta temperatura sería llamada temperatura crítica de solución más alta (UCST).

Otra característica importante en un polímero termo-responsivo es la interacción intermolecular en medio acuoso, lo que puede ocasionar el colapso de un hidrogel, la agregación micelar o las reticulaciones físicas. Por lo general se consideran dos tipos de fuerzas intermoleculares; los enlaces de los hidrógenos y las interacciones hidrofóbicas. Un ejemplo de asociación intermolecular basada en los enlaces hidrógeno es la asociación/disociación a través de los enlaces hidrógeno entre los diferentes grupos pendientes, los cuales pueden ser controlados por la temperatura. Mediante este mecanismo, el hinchamiento o colapso de los hidrogeles alrededor del valor de temperatura crítica se ha reportado en copolímeros al azar o redes poliméricas interpenetrantes formadas de poliácidos (donadores de protones a valores de pH bajos) y poliacrilamidas (aceptores de protones). Por otro lado, las asociaciones intermoleculares pueden ser controladas por el balance de las interacciones hidrofóbicas y la temperatura.

3.8.3 Polímeros sensibles al pH

Los polímeros sensibles al pH consisten de grupos pendientes que se ionizan y que pueden aceptar o donar protones como respuesta al cambio de pH en su entorno. Mientras el valor de pH cambie, el grado de ionización en el polímero que soporta grupos ionizables débiles es dramáticamente alterado en este valor específico de pH, el cual es llamado pK_a . Este rápido cambio en la carga neta de los grupos pendiente causa una alteración en el volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas. Esta transición del estado colapsado al estado expandido se puede explicar por la presión osmótica ejercida por los contraiones móviles que neutralizan las cargas de la red. Los polímeros que contienen grupos ionizables en su cadena principal forman polielectrolitos en sistema acuoso. Existen dos tipos de polielectrolitos sensibles al pH; los poliácidos y las polibases. El grupo pendiente representativo de los poliácidos es el grupo carboxilo. Los poliácidos, tales como el poli(ácido acrílico) (PAAc), acepta protones a un valor de pH bajo y libera protones en valores de pH neutro y altos. Por otro lado, las polibases tales como la poli(4-vinilpiridina) se protona en valores de pH altos y es ionizada positivamente en valores de pH neutro y bajos.

Los polímeros sensibles al pH que son modificados hidrofóbicamente tienen un balance muy sensible entre la repulsión de las cargas y las interacciones hidrofóbicas. Cuando los grupos que se ionizan se protonan y las fuerzas de repulsión electrostáticas desaparecen dentro de la red polimérica, dominan las propiedades hidrofóbicas, introduciendo efectos hidrofóbicos que causan agregación de las cadenas poliméricas en un entorno acuoso. Otro mecanismo de colapso de los sistemas poliméricos sensibles al pH está basado en el enlazamiento de los hidrógenos entre el hidrógeno en el grupo protonado y en el átomo electrodonador (por ejemplo oxígeno o nitrógeno) de los otros grupos funcionales, cuando los grupos pendiente ionizables no tienen carga.

Como ya se mencionó anteriormente la clasificación de los polímeros sensibles al pH corresponde a los poliácidos y las polibases.

Los poliácidos que soportan al grupo carboxilo con valores de pK_a 's entre 5 y 6 son los más representativos de los poliácidos débiles. Entre éstos, el PAAc es el

reportado con mayor frecuencia como ejemplo de un poliácido con respuesta al pH. Los grupos carboxilo pendientes aceptan protones en valores de pH bajos, mientras que los libera en valores elevados de pH. Por esto son transformados en polielectrolitos en pH's altos con fuerzas de repulsión electrostáticas entre las cadenas moleculares, lo que provoca una fuerza acompañada con la interacción hidrofóbica lo que induce la precipitación o solubilización de las cadenas moleculares, el hinchamiento o colapso de los hidrogeles o las características hidrofóbicas o hidrofílicas de las superficies.

Por otro lado, las polibases por lo regular tienen los grupos amino en sus cadenas laterales que son los que provocan ganancia de protones en condiciones ácidas y los libera en condiciones básicas.

3.8.4 Diseño de polímeros para determinar el pH crítico

Cuando se combina un polímero con respuesta a la temperatura, tal como la PNIPAAm, con un polímero sensible al pH, tal como el PAAc, se puede ofrecer una alternativa diferente para caracterizar la respuesta al pH. La LCST del PNIPAAm se controla por la incorporación de grupos funcionales hidrofílicos o hidrofóbicos dentro de la cadena polimérica principal. Los grupos ionizables dependientes del pH en los grupos funcionales con respuesta al pH cambian la hidrofiliidad o hidrofobicidad, lo que conduce al cambio de la LCST.

Por ejemplo, en un copolímero vinílico al azar que presenta ambas respuestas, sólo una pequeña fracción mol del monómero sensible al pH será suficiente para eliminar por completo o modificar el fenómeno de la LCST del componente sensible a la temperatura; esto ocurrirá cuando el pH sea elevado por encima del valor de pK_a del polímero sensible al pH.

3.9 POLÍMEROS TIPO PEINE (“Comb-Like” Polymers) ¹⁵

Entre los numerosos polímeros lineales, un lugar especial lo ocupan las macromoléculas que tienen una estructura “tipo-peine” (**comb-like**), por ejemplo,

¹⁵ Plate, N.A., Shibayev, V.P. “Structure and physical properties of “comb-like” polymers”, Polymer Science USSR, Vol. 13, Issue 2, 1971. Págs. 466-483.

aquellas que contienen cadenas laterales de compuestos n-alifáticos en cada unidad monomérica.

Aunque estos polímeros deberían ser clasificados como polímeros lineales (ya que la longitud de las cadenas laterales es mucho menor que la de la cadena principal) muchas de las propiedades específicas nos conducen a clasificar a los polímeros “tipo-peine” como un tipo particular de polímero ramificado que difiere en su comportamiento de manera considerable con respecto a un polímero lineal.

El estudio de los polímeros de esta inusual estructura es de un interés considerable partiendo desde entender cómo se forma una estructura polimérica. De hecho, la estructura de las macromoléculas “tipo-peine” tiene un cierto orden en sus elementos debido en gran parte a la presencia de dos tipos de unidades estructurales: la cadena principal y las cadenas laterales. Desde el punto de vista de una estructura específica es lógico asumir que el orden en estos compuestos debe ser diferente de las macromoléculas lineales; los polímeros “tipo-peine” es posible visualizarlos en un ordenamiento bidimensional con interacciones intramoleculares entre las cadenas laterales y la interacción molecular de la o las cadenas principales.

El papel de la cadena polimérica principal en las moléculas “tipo-peine” es el de poner límites más allá en el patrón de conformación de los posibles estados de las cadenas laterales.

En un polímero “tipo-peine”, la combinación de la interacción entre las cadenas laterales y la movilidad suficiente de las secciones macromoleculares dentro de las cadenas laterales, facilita la introducción de otras unidades por medio de una copolimerización sin afectar la estructura cristalina que se tiene en el polímero.

La tendencia de los polímeros “tipo-peine” a ordenarse es aparente no sólo de la relación con sus propias moléculas, sino también de la relación con moléculas de compuestos de bajo peso molecular donde los radicales hidrocarburo funcionan como agentes de formación de estructuras del medio. Este rol es particularmente claro cuando sustancias que tienen propiedades químicas similares con cadenas laterales de polímero son usadas como solventes.

La marcada tendencia de las macromoléculas poliméricas “tipo-peine” para asociarse tanto a niveles intramoleculares como intermoleculares indica que estos compuestos pueden ser usados como agentes activos en formación de estructuras. La estructura específica de las macromoléculas ramificadas que combinan movilidad en la cadena lateral y un arreglo específico sugiere que tales compuestos son un sistema auto-organizado con una alta acción formadora de estructuras tanto en relación con sus propias macromoléculas y con las moléculas de compuestos de bajo peso molecular.

Existen también los hidrogeles tipo peine en los cuales al hidrogel inicial se le injerta el mismo o un diferente monómero; la ventaja de este sistema es la de tener un hidrogel con propiedades de hinchamiento controlado según su densidad de reticulación, de sus cadenas libres que tienen mayor movilidad, que en el caso de los polímeros “inteligentes” incrementa o disminuye la velocidad de respuesta del sistema al cambio en pH, temperatura u otro estímulo.

3.10 PROPIEDADES DE LA N-ISOPROPILACRILAMIDA Y EL ÁCIDO ACRÍLICO

3.10.1 N-isopropilacrilamida (NIPAAm) ¹⁶

A través del tiempo, la N-isopropilacrilamida ha sido investigada de manera más recurrente. Su estructura química es la siguiente:

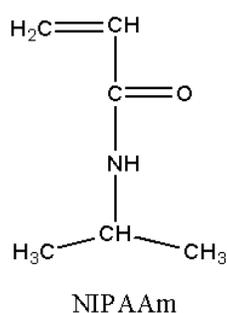


Figura 3. Estructura química de la N-Isopropilacrilamida (NIPAAm)

El grupo amida es hidrofílico, mientras que el grupo isopropilo es hidrofóbico. En general la incorporación de comonómeros hidrofóbicos tiende a bajar el punto de

¹⁶ Schild, H.G. “Poly(N-Isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application”, Prog. Polym. Sci., Vol. 17, 163-249, 1992.

la temperatura crítica de solución (o LCST) mientras que la incorporación de comonómeros hidrofílicos o ionizables lo incrementa. La explicación en el cambio de solubilidad se da en función del reacomodo de los grupos hidrofílicos y las fuerzas debidas a los puentes de hidrógeno. Este cambio da también un comportamiento de hinchamiento para el que la capacidad de captación de agua es mayor debajo de la LCST y es menor por encima de ésta.

El principal enfoque para el uso de la poli(N-isopropilacrilamida), o PNIPAAm ha sido su comportamiento térmico en medio acuoso. De hecho, es el compuesto más popular de una clase de polímeros que posee solubilidad inversa al ser sometida a calentamiento, una propiedad que es contraria al comportamiento de la mayoría de los polímeros disueltos en solventes orgánicos en condiciones de presión atmosférica cercanas a la temperatura ambiente. Su transición macromolecular de una estructura hidrofílica a una hidrofóbica ocurre casi de manera abrupta y se le conoce como la temperatura crítica de solución más baja (LCST), cuyo valor ha sido calculado de manera experimental y se encuentra en el rango de 30 a 35°C. La temperatura exacta es una función de la microestructura detallada de la macromolécula. La estructura que tiene es amorfa y su T_g (temperatura de transición vítrea) está reportada entre 85 y 130°C; el punto de fusión del monómero está entre 60 y 63°C. Aparte de la solubilidad en agua es soluble en otros disolventes orgánicos como el alcohol metílico, el tetrahidrofurano (THF) y el dimetil sulfóxido (DMSO).

La PNIPAAm se ha utilizado de maneras muy diversas entre las que se cuentan las cadenas sencillas, geles macroscópicos, microgeles, látex, películas delgadas, membranas, recubrimientos y fibras. Además, han sido muchas las disciplinas que se han interesado en el uso de la PNIPAAm, entre las que se cuentan la química, la física, la reología, la biología y la fotografía.

3.10.2 Acido acrílico (AAc) ¹⁷

El ácido acrílico es un compuesto hidrosoluble, que contiene tanto un doble enlace carbono-carbono como una unión doble carbono-oxígeno, por lo que presenta propiedades que son características de ambas funciones; por esto puede haber hidrogenación, hidroxilación y degradación en el grupo carbonilo, mientras que en el doble enlace carbono-carbono puede haber adición electrofílica de ácidos y halógenos.

Las aplicaciones más importantes del AAc la constituyen los injertos sobre otros polímeros, es decir las modificaciones superficiales de base poliméricas.

En la polimerización del monómero para dar el poli(ácido acrílico), el pH ejerce un marcado efecto en la velocidad de polimerización, presentando velocidades más altas a pH bajos (alrededor de 0, 1, 2 y 3), mientras que la copolimerización del AAc tiende a disminuir mientras aumenta el pH. Por otro lado el AAc es altamente sensible al medio de polimerización, siendo altamente reactivo en soluciones con enlace de hidrógeno como el agua y disminuyendo notablemente en compuestos no polares.

El PAAc es un polímero amorfo que tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) reportada en 106°C. Otra propiedad importante es su valor de pH crítico que está reportado entre 5 y 6. Su fórmula es la siguiente:

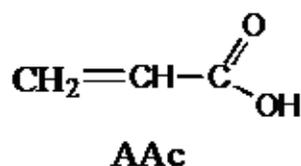


Figura 4. Estructura química del ácido acrílico (AAc)

¹⁷ Palacios G., Omar. **Funcionalización de películas de PTFE mediante el injerto binario de NIPAAm y AAc.** Tesis de Doctorado. ICN, UNAM. 2004.

3.11 TECNICAS DE CARACTERIZACION UTILIZADAS EN EL TRABAJO

3.11.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)^{18, 19}

Esta técnica proporciona una gran precisión en la medición del calor de reacción así como el orden de reacción en una cinética de polimerización. Además, se requiere muy poca cantidad de monómero para hacer un estudio completo del proceso de polimerización.

Las primeras investigaciones realizadas con el fin de estudiar el comportamiento de los materiales al ser sometidos a un calentamiento controlado fueron realizadas por mineralogistas y ceramistas. Diversas técnicas para medir la temperatura, como termopares, termómetros de resistencia y pirómetros ópticos, eran ya empleados en Europa a finales del siglo XIX. Pronto se vio que estos métodos podían ser empleados para el estudio de sistemas químicos a temperaturas elevadas. Así, Le Chatelier, que estaba interesado en la mineralogía de arcillas y en la pirometría, introdujo curvas de velocidad de calentamiento, dT_s/dt , para identificar diversos tipos de arcillas.

El método de temperatura diferencial, en el que la temperatura de la muestra es comparada con la temperatura de una sustancia inerte que se toma como referencia, fue ideado por el metalúrgico inglés Roberts-Austen en 1889. Este método eliminaba el efecto de la velocidad de calentamiento y otros efectos externos que podrían cambiar la temperatura de la muestra; para ello se colocó un segundo termopar en una sustancia inerte suficientemente alejada para no influir en la muestra. La diferencia de temperatura $T_s - T_r$ fue medida directamente en un galvanómetro y la temperatura de la muestra en otro. A partir de este momento fueron introduciéndose numerosos cambios tanto en el método de medida como en el registro de las temperaturas y en el tratamiento de los datos obtenidos. Esta técnica fue desarrollada por geólogos, ceramistas, mineralogistas, pero el gran impulso para el desarrollo de los modernos equipos de análisis térmico fue su aplicabilidad en el estudio de la caracterización de polímeros.

¹⁸ Katime I., **Química Física Macromolecular**”. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, 1994.

¹⁹ <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) se basa en el principio de que generalmente los materiales sufren cambios de estado físico o de composición química cuando varía su temperatura en forma programada. Se realiza un registro continuo de los cambios que pueden ser fusión, vaporización, descomposición, deshidratación, transición vítrea, oxidación, reducción, cambio del tipo de cristalización, etc. del material estudiado. La información obtenida sirve para identificar los compuestos y el tipo de transformación que sufren. Cada compuesto tiene su propio y único termograma que aporta una descripción térmica del mismo.

La información que puede obtenerse a partir de un termograma es la siguiente:

- 1.- La naturaleza de cada reacción (endotérmica o exotérmica),
- 2.- La cantidad de calor absorbida o desprendida en la transición,
- 3.- La temperatura a la que tiene lugar la transición, y
- 4.- La velocidad a la que se produce la transición.

3.11.1.1 Trabajo de un calorímetro diferencial de barrido ¹⁰

Esta técnica se utiliza para estudiar lo que se conoce como **transiciones térmicas** de un polímero.

El polímero se somete a un ciclo de calentamiento representado en la siguiente figura:

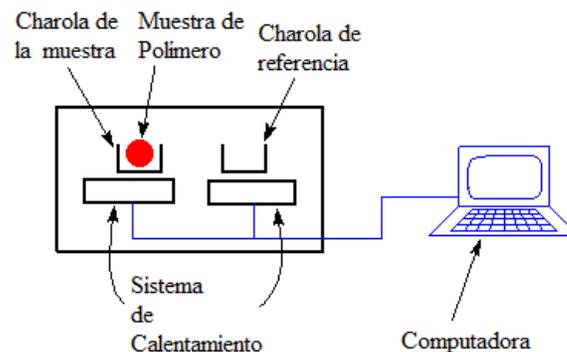


Figura 5. Esquema representativo del funcionamiento de un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido.

El funcionamiento es el siguiente: hay dos charolas; en la primera se pone la muestra de polímero y la segunda se utiliza como referencia que se deja vacía.

Cada contenedor se pone sobre cada uno de los calentadores que se encienden a través de la computadora, la cual indica un rango específico (aproximadamente 10°C por minuto) al que se deben de calentar las muestras. La computadora se asegura de que el flujo de calor sea constante durante el experimento y sea exactamente el mismo para cada uno de los contenedores.

Específicamente lo que se hace es una gráfica mientras incrementa la temperatura. En el eje de las “x” se escribe la temperatura y en el eje de las “y” se pone la diferencia en calor producido por los dos calentadores a la temperatura dada.

3.11.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) ^{20, 21}

Esta técnica es una de las más útiles para identificar compuestos químicos orgánicos o inorgánicos, además de que se puede usar para determinar la cantidad de algunos componentes de una mezcla desconocida así como el análisis de sólidos, líquidos y gases.

El término “espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier” está relacionado con el reciente desarrollo de la manera en la cual los datos son recolectados y convertidos desde un patrón de interferencia hacia un espectro.

La técnica puede ser usada para identificar químicos de pinturas, polímeros, drogas, contaminantes, etc. y es quizá la herramienta más poderosa para identificar enlaces químicos (grupos funcionales).

Los espectros de compuestos puros obtenidos por esta técnica son normalmente tan específicos que son como una “huella digital molecular”. Mientras que los compuestos orgánicos tienen unos espectros muy ricos y detallados, los compuestos inorgánicos son regularmente más sencillos. Para la mayoría de los materiales comunes, un espectro desconocido puede ser identificado por la comparación de espectros de compuestos conocidos. Por último, para identificar materiales mucho menos conocidos, la espectroscopia de infrarrojo necesita

²⁰ <http://www.wcaslab.com/tech/tbftir.htm>

²¹ http://mmrc.caltech.edu/mmrc_html/FTIR/FTIRintro.pdf

combinarse con la resonancia magnética nuclear, espectrometría de masa, espectroscopia de emisión, difracción de rayos X, y/o algunas otras técnicas.

3.11.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) ^{22, 23}

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos. En esta técnica se forma la imagen de una región microscópica en la superficie de una muestra. Un haz de electrones de entre 5 y 10 nm choca con la muestra analizada. La interacción de los electrones con la muestra produce varios fenómenos: electrones retrodispersados de alta energía, electrones secundarios de baja energía, absorción de electrones, todos los cuales pueden medirse en su conjunto como corriente en la misma, rayos X y luz visible (fenómeno de electroluminiscencia).

Las muestras que no son buenas conductoras tienen que recubrirse de algún metal, generalmente oro, plata, carbón u oro-paladio, por evaporación en alto vacío para poder tener una buena resolución en las imágenes formadas.

Entre las aplicaciones de esta técnica se puede enumerar: determinación de las morfologías de polímeros, copolímeros por injerto o por bloques, la microestructura de las dos fases de los polímeros, redes de polímeros rugosidad de superficies, superficies fracturadas, fallas específicas de adhesividad, llenado y reforzado de fibras plásticas, recubrimientos orgánicos, y modelado de plásticos.

Para el presente trabajo, los electrones retrodispersados se utilizaron para producir imágenes de la superficie. Como estos hidrogeles tipo peine no son buenos conductores de la corriente eléctrica, las muestras fueron recubiertas con oro al vacío y posteriormente se tomaron imágenes con diferentes ampliaciones.

²² Palacios G., Omar. "Funcionalización de Películas de PTFE mediante el injerto binario de NIPAAm y AAc". 2004. Tesis de Doctorado UNAM.

²³ Briones M., Marlenee. "Formación de redes interpenetrantes de poli(ácido acrílico) y poli(N-isopropilacrilamida), mediante radiación gamma". 2006. Tesis de Licenciatura UNAM.

3.11.4 Análisis elemental (AE)

Esta técnica permite determinar de manera cuantitativa la cantidad total de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno que existe en una muestra, que puede ser sólida o líquida y cuya naturaleza sea orgánica o inorgánica. El procedimiento para determinar estas cantidades es el siguiente: Se oxida completamente la muestra con oxígeno puro en un horno a una temperatura de 1,000°C. Los productos resultantes de la combustión, el agua, el dióxido de carbono y el nitrógeno, se transportan con un gas (Helio) por un tubo de reducción para posteriormente ser separados en diferentes columnas específicas de cada gas y ser desorbidos térmicamente. Por último los gases pasan separados a través de un detector de conductividad térmica que emite una señal que es proporcional a la concentración de cada uno de los elementos en la muestra.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales.

4.1.1 Ácido acrílico (AAc).

El AAc fue obtenido de Aldrich Chemical Company Inc. Milwaukee USA, y se purificó mediante destilación al vacío a una $T \leq 60^{\circ}\text{C}$, con el objeto de eliminar los inhibidores que normalmente se utilizan para controlar el proceso de homopolimerización y evitar que exista contaminación en los injertos que posteriormente se realizarán. El proceso de destilación que se siguió fue el siguiente:

- i) Se monta el equipo de destilación como se indica en la figura 6.

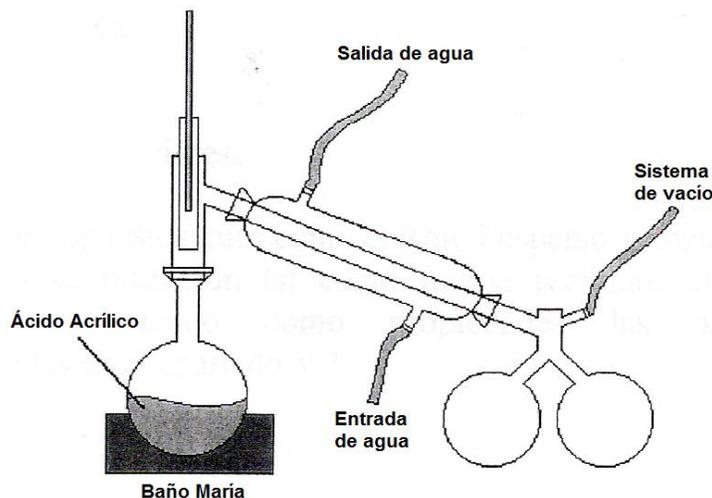


Figura 6. Esquema del sistema de destilación a presión reducida

- ii) Se enfría el AAc con nitrógeno líquido por aproximadamente 10 minutos.
- iii) Se quita el recipiente del nitrógeno líquido y se sustituye por uno de agua caliente, logrando así que con el agitador magnético comience una agitación que hará que poco a poco se descongele el AAc.
- iv) Cuando comience a destilar el AAc saldrá un líquido opaco conocido como cabeza del destilado que se recogerá en un matraz bola. Una vez que comience a salir un líquido transparente, el matraz bola se retira y se recoge el AAc puro en un segundo matraz bola. La parte final, que es la cola del destilado, se recoge en el mismo matraz bola que la cabeza para ser purificados posteriormente.

v) El AAc destilado se envasa en un frasco ámbar y se pone en el refrigerador, para evitar que tanto la acción de la luz como el calor provoquen la homopolimerización.

4.1.2 N-Isopropilacrilamida (NIPAAm).

El NIPAAm se adquirió de Aldrich Chemical Company Inc. Milwaukee USA, y fue purificado por recristalización en una solución 1/1 en volumen de hexano y tolueno, disolventes también de Aldrich Chemical Company Inc. Milwaukee USA. El proceso de purificación de la NIPAAm se llevó a cabo de la siguiente forma:

i) Por cada 50 g. de NIPAAm se prepara una solución que contenga 150 ml. de tolueno y 150 ml. de hexano, obteniendo así una solución 1/1 en volumen.

ii) Al tener lista la solución se agrega la NIPAAm y con agitación y calentamiento (sin ser muy alto para evitar la homopolimerización) se disuelve y se pone en el refrigerador durante un tiempo aproximado de 5 horas para lograr la recristalización.

iii) Una vez recristalizada la NIPAAm, ésta se filtra al vacío, se disuelve en una nueva mezcla de hexano-tolueno y se procede de la misma forma que ya se había explicado en el punto ii) para realizar una nueva recristalización.

iv) Finalmente la NIPAAm obtenida, que es de color blanco, se seca al vacío.

4.2 Preparación del gel de poliácido acrílico (PAAc) mediante el método de irradiación directo.

El primer paso de este trabajo fue obtener un gel de poliácido acrílico (PAAc) que servirá como matriz para realizar los injertos de N-isopropilacrilamida (NIPAAm) y de ácido acrílico (AAc) para obtener los copolímeros tipo peine correspondientes.

De algunos trabajos previos realizados en este instituto, se observó que para preparar estos geles la concentración óptima de la solución es 1:1 en volúmenes de ácido acrílico y agua destilada, ya que comparado con otros solventes como el tetrahidrofurano (THF) o acetona, el número de radicales libres

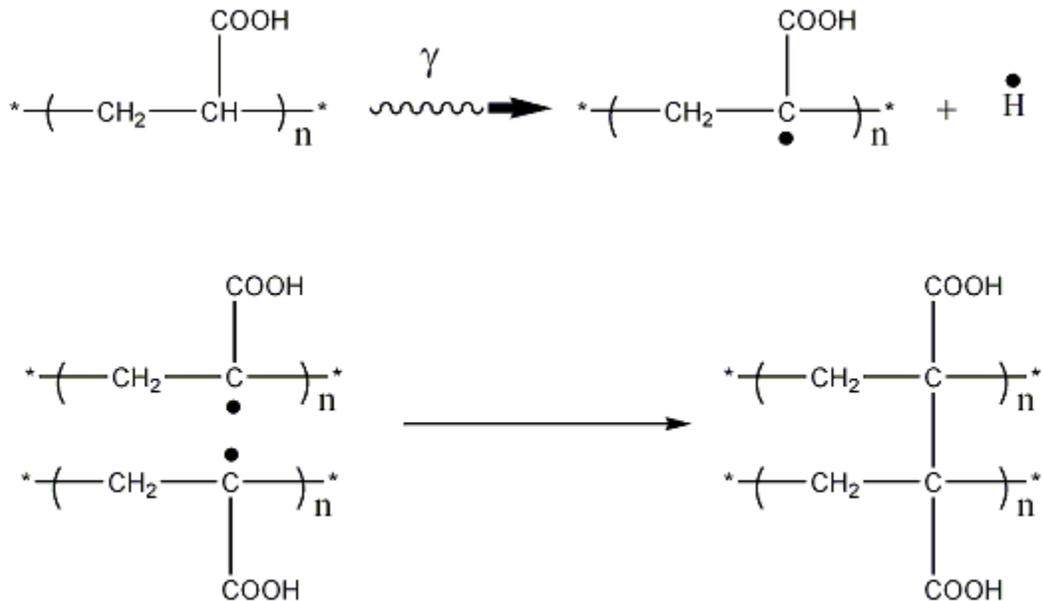
en el sistema y el rendimiento de formación de éstos aumentan considerablemente al ser irradiados con la fuente de Cobalto.

El procedimiento para formar estos geles fue el siguiente:

- 1.- Se destiló el ácido acrílico a presión reducida (ver apartado 4.1),
- 2.- Se preparó una solución 7.3 M (1:1) de ácido acrílico y agua destilada,
- 3.- Esta solución se puso en tubos de vidrio pyrex de aproximadamente 30 cm. de longitud y 7 mm de diámetro.
- 4.- Durante un tiempo aproximado de 20 min se burbujeó la solución con argón para eliminar todo el oxígeno que pudiera reaccionar durante la irradiación y así evitar la formación de peróxidos.
- 5.- Posteriormente a la irradiación se selló el tubo que contenía la solución y se irradió en el Gammabeam 651-PT cuya fuente es de cobalto 60; las condiciones seleccionadas fueron: dosis de 10 kGy a una razón de dosis de irradiación de 2.8 kGy/h.
- 6.- El gel que se obtuvo se retiró del tubo de vidrio, se determinaron sus características físicas (longitud, diámetro y peso) y se puso a hinchar en agua por 24 horas para lavarlo y eliminar todos los subproductos que se pudieron formar durante el proceso de reticulación.
- 7.- Una vez transcurrido el tiempo de hinchamiento en agua, se retiró de ésta y se cortó en diferentes pedazos de las mismas dimensiones, de aproximadamente 0.5 cm de longitud y 0.4 cm de diámetro.
- 8.- Los diferentes pedazos se pusieron a secar en la estufa de vacío para eliminar toda el agua absorbida y así poder utilizarlos en los experimentos que se realizaron en este trabajo.
- 9.- Algunos pedazos del PAAc se utilizaron para ser caracterizados con las siguientes técnicas: determinación del hinchamiento límite en diferentes disolventes, determinación del pH crítico, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM), entre otras.

10.- Finalmente, los resultados de caracterización del gel de PAAc fueron utilizados para comparar los resultados de caracterización de los geles con el injerto de NIPAAm y de AAc.

4.2.1- Esquema de la reacción de reticulación del gel de PAAc.



4.3.- Injerto de NIPAAm sobre el gel de PAAc.

Una vez obtenido el gel de PAAc se procedió a injertar sobre esta matriz un nuevo monómero, la N-isopropilacrilamida (NIPAAm), para formar el copolímero tipo peine que presente respuesta a estímulos externos tales como pH y temperatura. El procedimiento para realizar el injerto fue el siguiente:

- 1.- Se prepararon soluciones de NIPAAm de concentraciones conocidas (0.5, 1 y 1.5M) disueltas en agua destilada.
- 2.- Un cilindro del gel de PAAc de 0.5 cm de longitud, se puso en un tubo de ensaye junto con la solución de NIPAAm de concentración deseada, durante el tiempo determinado por la prueba de hinchamiento límite del PAAc que es de 48 horas.
- 3.- Una vez transcurrido el tiempo de hinchamiento límite del gel en la solución, el gel hinchado se retira de la misma y se pone en un nuevo tubo de ensaye en el

cual se hará circular un gas inerte (argón), durante 20 minutos, para desplazar el oxígeno presente y evitar posibles subproductos de reacción durante su irradiación.

4.- Al concluir este tiempo, los tubos se sellan para preservar la atmósfera inerte y se irradiaron en el Gammabeam 651-PT cuya fuente es de cobalto 60 con una razón de dosis de 6 kGy/h aproximadamente, para la posición que se seleccionó.

5.- Las dosis de irradiación seleccionadas para las muestras variaron desde 0.5 hasta 30 kGy, como se podrá observar en los resultados que se presentan posteriormente.

6.- Al concluir el tiempo de irradiación de las muestras, éstas se retiraron del tubo y se pusieron en agua destilada (por alrededor de 24 horas) para lavar y remover el posible homopolímero de NIPAAm y subproductos que se pudieron formar durante el proceso de irradiación, y que en un posible escenario, pudieran alterar los resultados del injerto.

7.- Al pasar las 24 horas del lavado, los injertos se retiraron del agua destilada, se pusieron a secar en un desecador de vacío y posteriormente en una estufa de vacío, hasta eliminar las últimas trazas de humedad.

8.- Una vez que están completamente secos los hidrogeles, se vuelven a pesar para calcular el porcentaje de injerto que éstos tuvieron en función de la dosis de irradiación.

8.1 Para calcular el % de injerto de la NIPAAm en el copolímero sintetizado mediante radiación ionizante, se recurre a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ injerto} = \frac{W_c - W_g}{W_g} \times 100$$

Donde:

W_c = Peso del hidrogel tipo peine seco

W_g = Peso del gel de PAAc seco

8.2 La forma de calcular el % de hinchamiento que hay en el copolímero tipo peine es a través de la misma fórmula utilizada para calcular el % de hinchamiento en el gel de PAAc.

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

Donde:

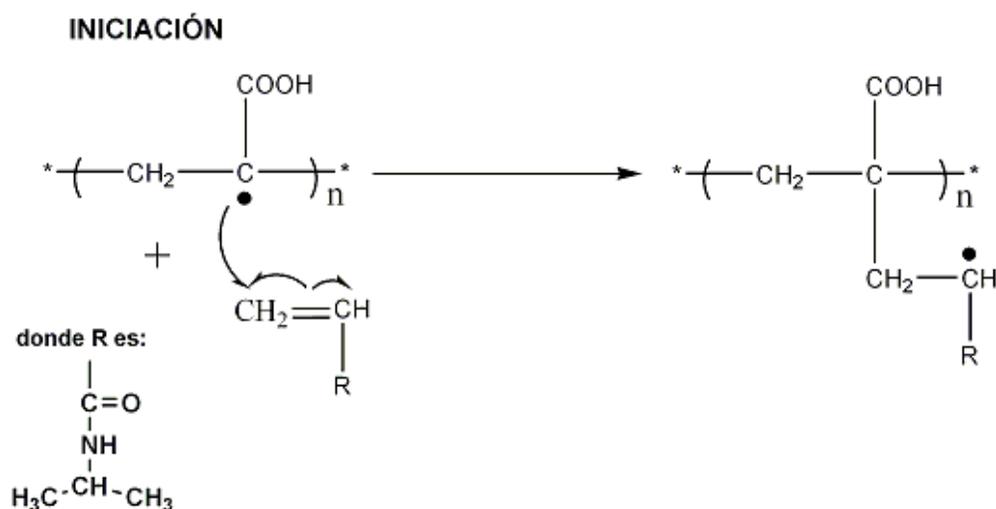
W_f = Peso del hidrogel hinchado,

W_i = Peso del hidrogel seco

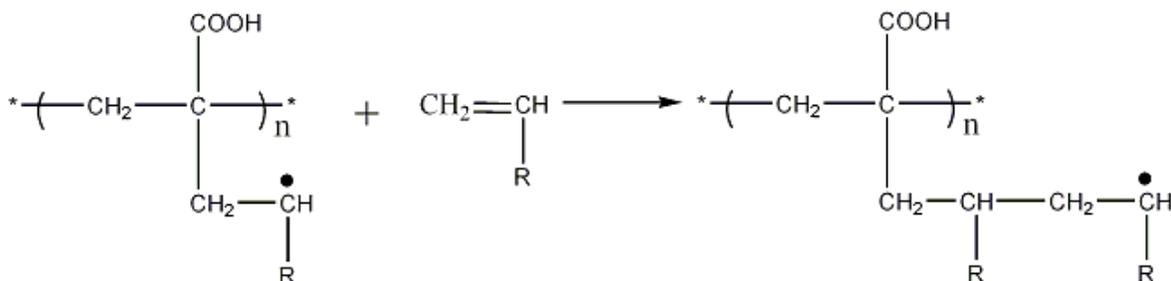
9.- Los hidrogeles tipo peine se caracterizaron y los datos obtenidos se presentan en la parte de resultados. Entre otras, las caracterizaciones utilizadas para recabar los datos fueron: Determinación del hinchamiento límite, cálculo del valor de pH crítico, determinación de la temperatura crítica de solución (LCST) y la reversibilidad al pH.

10.- Finalmente otras técnicas empleadas para mostrar los datos obtenidos fueron: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

4.3.1.- Esquema de la reacción de injerto de la NIPAAm en el gel de PAAc.



PROPAGACIÓN



* La reacción de terminación puede darse por una recombinación de macrorradicales o por una terminación por desproporción.

4.4.- Injerto de AAc sobre el gel de PAAc.

Además del injerto de NIPAAm sobre el gel de PAAc, también se realizó el injerto de otro monómero, ácido acrílico (AAc), sobre la matriz del gel de PAAc. A continuación se describe la metodología llevada a cabo para realizar este injerto:

- 1.- Con el AAc destilado, se preparó una solución 1M en agua destilada.
- 2.- Un pedazo de gel de PAAc se puso en la solución preparada de AAc, durante el tiempo establecido por la prueba de hinchamiento límite para el hidrogel de PAAc.
- 3.- Al terminar el tiempo de hinchamiento límite del gel en la solución, éste se retiró de la misma y se puso en un tubo de ensaye diferente en el que se circulará argón (gas inerte) durante un tiempo aproximado de 20 minutos.
- 4.- Una vez transcurrido este tiempo, el tubo de ensaye que contiene la muestra se sella en presencia de la atmósfera inerte y se irradia en el irradiador Gammabeam 651-PT de fuente de cobalto 60, con una razón de dosis de 6 kGy/h aproximadamente para la posición que se seleccionó.
- 5.- Para estas muestras las dosis de irradiación variaron desde 0.5 hasta 10 kGy.
- 6.- Al finalizar el tiempo de irradiación de las muestras, éstas se retiraron del tubo, se pusieron en agua destilada (por alrededor de 24 horas) para lavar y remover el posible homopolímero de AAc que se pudo formar durante el proceso de irradiación, y que pudiera alterar los resultados del injerto.

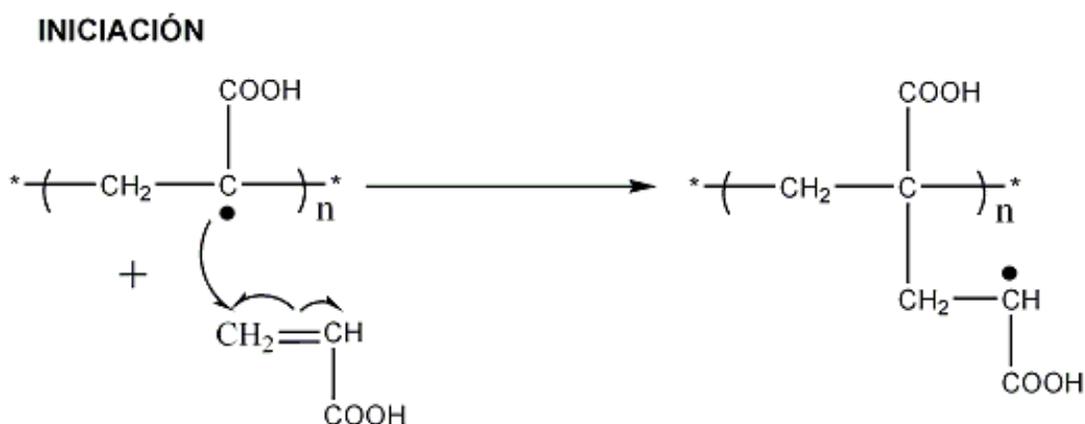
7.- Al pasar el tiempo de lavado, los injertos se retiraron del agua destilada y se pusieron en un desecador de vacío y posteriormente en una estufa de vacío, hasta eliminar las últimas trazas de humedad.

8.- Una vez que están completamente secos los hidrogeles, se vuelven a pesar para calcular los porcentajes de injerto y de hinchamiento que éstos tuvieron en función de la dosis de irradiación.

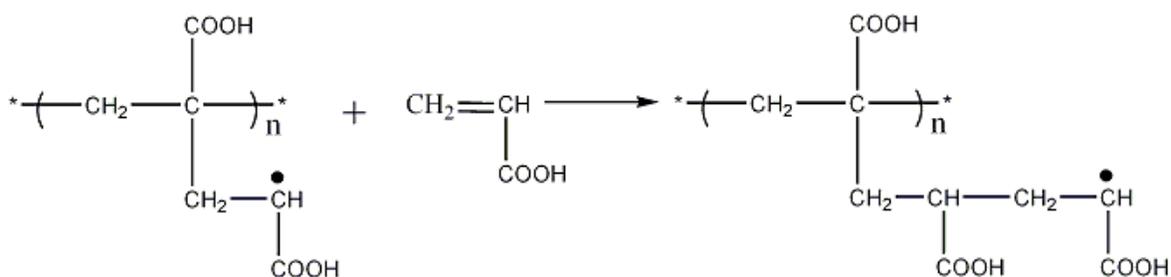
9.- Los hidrogeles tipo peine se caracterizaron y los resultados obtenidos se presentan en la parte de resultados. Las caracterizaciones que se realizaron a los hidrogeles fueron: determinación del hinchamiento límite, cálculo del valor de pH crítico, y la reversibilidad al pH.

10.- Finalmente, otras técnicas empleadas para caracterizar a éstos hidrogeles tenemos las siguientes: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

4.4.1.- Esquema de la reacción de injerto del AAC en el gel de PAAC.



PROPAGACIÓN



* La reacción de terminación puede darse por una recombinación de macrorradicales o por una terminación por desproporción.

4.5.- Determinación del hinchamiento límite del gel de PAAc.

La primera prueba de caracterización de los geles de PAAc es la determinación de su hinchamiento límite, es decir, el tiempo que tarda en absorber la mayor cantidad de agua dentro de la red formada. Para realizar esta caracterización se siguieron los pasos a continuación mencionados:

- 1.- Dos pedazos de PAAc de las mismas dimensiones (0.5 cm de longitud y 0.4 cm de diámetro) se pusieron en frascos separados, uno con agua y otro con acetona.
- 2.- Se midió su peso en diferentes tiempos, comenzando por tiempos tan cortos como 5 ó 10 minutos y finalizando con tiempos de horas o incluso días.
- 3.- Una vez transcurrido el tiempo establecido para la medición, el gel se retiraba del agua y se tomaba el peso de la muestra, calculándose el % de hinchamiento del gel de acuerdo a la siguiente fórmula:

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

Donde:

W_f = Peso del gel hinchado,

W_i = Peso del gel seco

4.- Se trazó una gráfica del % de hinchamiento vs. tiempo (en horas) para determinar el momento en el que el gel alcanza el hinchamiento límite.

4.6.- Determinación del pH crítico de los geles de PAAc.

Otra prueba de caracterización de los geles sintetizados fue la de su comportamiento bajo diferentes estímulos externos, en este caso en particular, variando el pH de las soluciones en las que se puso a hinchar. Primeramente fue necesario preparar las soluciones amortiguadoras de pH conocidos para realizar esta prueba, por lo que a continuación se describe la preparación de las mismas.

4.6.1 Se prepararon 1 litro de solución 0.2M de Na_2HPO_4 (fosfato de sodio) y 1 litro de solución 0.1M de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ácido cítrico).

4.6.2 Una vez preparadas las soluciones, en la tabla que se presenta a continuación y de acuerdo a los volúmenes ahí mencionados, se mezclaron en las proporciones correctas para obtener las soluciones amortiguadoras utilizadas en la caracterización:

pH	Na_2HPO_4 (ml.)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ml.)
2.2	2.0	98.0
3.0	20.55	79.45
3.8	35.5	64.5
4.6	46.75	53.25
5.0	51.5	48.5
5.4	55.75	44.25
5.8	60.45	39.55
6.2	66.1	33.9
7.0	82.35	17.65
8.0	97.95	2.75

Una vez preparadas las soluciones amortiguadoras, para determinar el valor del pH crítico del gel de PAAc se procedió a realizar la caracterización con los siguientes pasos:

- 1.- Se seleccionaron 2 geles secos de PAAc con diferentes % de injerto, y cuyos pesos iniciales fueron: 0.0554g y 0.0701g.
- 2.- Cada una de las muestras se puso en la solución buffer, comenzando por la de pH más ácido (2.0), a una temperatura de 25°C y por un tiempo de 48 horas que corresponde al tiempo de hinchamiento límite del gel.
- 3.- Una vez transcurrido este tiempo se sacan las muestras de la solución, se secan y se les toma su peso.
- 4.- Posteriormente cada muestra se pone en una solución con un nuevo pH que va aumentando poco a poco en su basicidad por un tiempo de 48 horas y a la temperatura de 25°C.
- 5.- Los pasos 3 y 4 se repiten sucesivamente hasta terminar con la solución que tenga el pH más básico.
- 6.- Al terminar de tomar los pesos de las muestras en las soluciones amortiguadoras, se calcula el % de hinchamiento que éstas tuvieron durante el experimento, mediante la siguiente fórmula:

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

Donde:

W_f = Peso del gel hinchado,

W_i = Peso del gel seco

- 7.- Para finalizar se traza la gráfica del % de hinchamiento del gel vs. pH, de donde se obtendrá el valor del pH crítico de cada una de las muestras con diferentes % de injerto.

4.7.- Determinación de la reversibilidad al pH del gel de PAAc.

Otra prueba de caracterización es la determinación de la reversibilidad de la respuesta al pH o el comportamiento que el gel presentará al variar el pH del

medio en el que se encuentra. Para realizar esta caracterización se siguieron los pasos a continuación mencionados:

- 1.- Un pedazo del gel de 0.5 cm de longitud aproximadamente y con un peso determinado, se puso en un frasco con solución amortiguadora de pH 2.0 y que se encuentra por debajo del pH crítico del gel cuyo valor promedio fue 4.5 y en un baño a una temperatura de 25°C.
- 2.- Al pasar las 48 horas, tiempo que corresponde al hinchamiento del gel, se retiró de esta solución amortiguadora, se secó y se calculó el % de hinchamiento que tuvo el gel, con la fórmula ya escrita previamente.
- 3.- Terminando de pesar el gel hinchado éste se coloca en otro frasco con solución amortiguadora de pH 8.0 que es un valor por encima del pH crítico del gel y con el baño de temperatura controlada en 25°C.
- 4.- Se repite la misma operación descrita en el paso 2.
- 5.- Una vez pesada la muestra se coloca en el frasco de pH 2.0 y se vuelve a calcular el % de hinchamiento una vez transcurridas las 48 horas del tiempo de hinchamiento.
- 6.- Se vuelven a repetir de los pasos 3 al 5 hasta tener los puntos suficientes para poder trazar la gráfica del efecto de respuesta del pH (o reversibilidad del pH).
- 7.- Finalmente, se traza la gráfica del % de hinchamiento con respecto al tiempo en unidades de horas.

4.8.- Determinación del hinchamiento límite de los hidrogeles tipo peine de PAAc.

La primera caracterización que se llevó a cabo fue el hinchamiento límite de los hidrogeles tipo peine de PAAc en agua. Con este propósito se realizó lo siguiente:

- 1.- Se utilizaron para esta caracterización 2 hidrogeles, 1 del tipo PAAc(gel)-g-NIPAAm (1.5M) y 1 del tipo PAAc(gel)-g-AAc (1M), que tengan un % de injerto diferente.

2.- Éstos se pusieron en agua y transcurrido cierto tiempo, comenzando por tiempos cortos pudiendo ser de algunos minutos, y finalizando con tiempos largos de horas o días se retiraban del agua y se pesaban.

3.- Se calculó el % de hinchamiento del hidrogel respectivo con base en la siguiente fórmula:

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

Donde:

W_f = Peso del hidrogel hinchado,

W_i = Peso del hidrogel seco

4.- Por último se trazó una gráfica del % de hinchamiento vs. tiempo (en horas) para determinar el momento en el que los hidrogeles alcanzan su hinchamiento límite.

4.9.- Determinación del pH crítico de los hidrogeles tipo peine de PAAc.

Una prueba más de caracterización de los hidrogeles sintetizados fue la de su comportamiento bajo diferentes condiciones, la primera variando el pH de las soluciones en las que se puso a hinchar. La metodología se menciona a continuación.

1.- Se prepararon soluciones amortiguadoras de diferentes pH, el rango varió desde un valor de 2 hasta 8 (ver apartado 5.1).

2.- Se seleccionaron 2 hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm (de concentración 1.5M) y 2 hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-AAc (1M), los 4 con diferentes % de injerto.

3.- Cada una de las muestras se puso en la solución amortiguadora, comenzando por la de pH más ácido, en un baño a temperatura controlada de 25°C y por un tiempo de 48 horas que corresponde al tiempo de hinchamiento límite de la matriz polimérica que es el gel de PAAc.

- 4.- Una vez transcurrido este tiempo se sacan las muestras de la solución, se secan y se les toma su peso.
- 5.- Posteriormente cada muestra se pone en una solución con un nuevo pH por 48 horas y a la temperatura de 25°C.
- 6.- Los pasos 4 y 5 se repitan sucesivamente hasta terminar con la solución que tenga el pH más básico.
- 7.- Al terminar de pesar las muestras en las soluciones amortiguadoras, se calcula el % de hinchamiento que éstas tuvieron durante el experimento, con la fórmula empleada anteriormente.
- 8.- Para finalizar se traza la gráfica del % de hinchamiento del hidrogel vs. pH para cada una de las muestras, de donde se obtendrá el valor del pH crítico de cada una de las muestras.

4.10.- Determinación de la reversibilidad al pH de los hidrogeles tipo peine de PAAc.

Los hidrogeles se caracterizaron en su reversibilidad al pH, variándolo desde valores ácidos hasta básicos. Para realizar esta caracterización se siguieron los pasos a continuación mencionados:

- 1.- Se seleccionaron 2 hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm (de concentración 1.5M) y 2 hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-AAc (1M), los 4 con diferentes % de injerto.
- 2.- Los hidrogeles se pusieron en diferentes frascos con solución amortiguadora de pH 2.0 y que se encuentra por debajo del pH crítico de la matriz polimérica del hidrogel cuyo valor promedio fue 4.5 y en un baño a una temperatura de 25°C.
- 3.- Al pasar las 48 horas, tiempo que corresponde al hinchamiento de la matriz polimérica del hidrogel, se retiraron de esta solución amortiguadora, se secaron y se calculó el % de hinchamiento que tuvieron.
- 4.- Terminando de pesar los hidrogeles hinchados se colocaron en otros frascos con solución amortiguadora de pH 8.0 que es un valor por encima del pH crítico de la matriz polimérica y con el baño de temperatura controlada en 25°C.
- 5.- Se repite la misma operación descrita en el paso 3.

6.- Una vez pesadas las muestras se colocaron en los frascos de pH 2.0 y se vuelve a calcular el % de hinchamiento una vez transcurridas las 48 horas del tiempo de hinchamiento.

7.- Se vuelven a repetir de los pasos 4 al 6 hasta tener los puntos suficientes para poder trazar la gráfica del efecto de respuesta del pH (o reversibilidad del pH).

8.- Finalmente, se traza la gráfica del % de hinchamiento con respecto al tiempo en unidades de horas.

4.11.- Determinación de la temperatura crítica de solución más baja (LCST) del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.

Esta prueba de caracterización, que dará como resultado la temperatura en la cual existe un cambio de hidrofiliidad en el hidrogel a una hidrofobicidad del mismo, se llevó a cabo en el hidrogel de PAAc(gel)-g-NIPAAm puesto que la NIPAAm es el monómero que presenta respuesta a la temperatura. A continuación se presenta el método:

1.- Se seleccionaron 2 muestras injertadas del hidrogel PAAc(gel)-g-NIPAAm cuyos % de injerto sean diferentes.

2.- Las muestras se colocaron en agua destilada con un pH aproximado de 7 durante 48 horas en un baño con temperatura controlada de 10°C.

3.- Una vez transcurrido este tiempo se retiraron del baño, se pesaron y se calculó su % de hinchamiento con la fórmula citada anteriormente.

4.- Inmediatamente después de haber sido pesadas se colocaron en un baño a 17°C en frascos con agua destilada de pH 7 durante 48 horas.

5.- Se repitió la operación del paso 3.

6.- Las mediciones se repitieron variando las temperaturas desde 25°C, pasando por los 30, 32, 34, 36, 40, 45 y 50°C.

7.- Por último se trazó la gráfica del % de hinchamiento como función de la temperatura en °C; y la temperatura crítica se encuentra en el punto de inflexión o transición de fase, es decir, cuando pasa de un comportamiento hidrofílico a uno hidrofóbico.

4.12.- Determinación de la reversibilidad a la temperatura del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.

Esta prueba se llevó a cabo a través de la variación de la temperatura del medio en el que se encuentran los hidrogeles, poniendo a éstos a una temperatura por debajo y otra por encima a la temperatura crítica de solución más baja (LCST). Para realizar esta caracterización se siguieron los pasos a continuación mencionados:

- 1.- Se seleccionaron 3 hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm (de concentraciones 0.5, 1 y 1.5M), la misma dosis de irradiación y diferentes % de injerto.
- 2.- Los hidrogeles secos se pesaron y se pusieron en diferentes viales con agua destilada de valor aproximado de pH 7 en un baño a una temperatura controlada de 20°C que se encuentra por debajo de la temperatura crítica de solución (LCST) del hidrogel cuyo valor promedio fue 32°C.
- 3.- Al pasar las 48 horas, tiempo que corresponde al hinchamiento en el equilibrio de la matriz polimérica del hidrogel, se retiraron del baño a la temperatura mencionada y se calculó el % de hinchamiento que tuvieron.
- 4.- Terminando de pesar los hidrogeles hinchados se colocaron en el baño a una temperatura controlada de 40°C.
- 5.- Se repite la misma operación descrita en el paso 3.
- 6.- Una vez pesadas las muestras se colocaron en el baño a una temperatura controlada de 20°C y se vuelve a calcular el % de hinchamiento una vez transcurridas las 48 horas del tiempo de hinchamiento.
- 7.- Se vuelven a repetir de los pasos 4 al 6 hasta tener los puntos suficientes para poder trazar la gráfica de la reversibilidad de la temperatura.
- 8.- Finalmente, se traza la gráfica del % de hinchamiento con respecto al tiempo en unidades de horas.

4.13.- Caracterización de los hidrogeles tipo peine de PAAc por medio de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Se utilizó un equipo de calorimetría diferencial de barrido, marca TA Instruments modelo 2010, calibrado con una muestra de indio en charolas herméticas de aluminio, calentada a una velocidad de 10°C/min hasta una temperatura aproximada de 350°C.

1.- Se escoge una velocidad de calentamiento a la que se correrá la muestra, para el caso de este proyecto se escogió la velocidad de 10°C/min, así como también una temperatura límite de operación para la muestra, tomando en consideración la temperatura de fusión de la charola de aluminio que es de 660°C. Para este proyecto la temperatura que se escogió fue de 250°C.

2.- Finalmente, se traza la gráfica del flujo de calor en mcal/seg, en función de la temperatura en °C, para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras, la temperatura crítica de solución más baja (LCST) y las características físicas de los polímeros utilizados en la experimentación.

4.14.- Caracterización a través de la Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) de los hidrogeles tipo peine de AAc.

Esta prueba de caracterización en los geles de PAAc y en los hidrogeles tipo peine se llevó a cabo en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, de acuerdo a la siguiente metodología:

1.- Dos muestras del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm con porcentajes de injerto de 47 y 150%, se hicieron polvo a través del congelamiento de ésta en nitrógeno líquido utilizando un mortero de vidrio.

2.- Algunos de los pedazos del hidrogel pulverizados se hincharon en cloroformo.

3.- En el equipo de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, marca Perkin-Elmer Paragon 500, con una celda de reflexión total atenuada (ATR), se ponen los cristales hinchados en solución de cloroformo.

4.- Se obtiene el espectro característico del hidrogel tipo peine, y se compara con los espectros del polímero matriz (PAAc) y del monómero injertado (NIPAAm) para observar los grupos funcionales característicos.

4.15.- Caracterización a través de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los hidrogeles tipo peine de PAAc.

Esta prueba de caracterización en los hidrogeles tipo peine se llevó a cabo en el Instituto de Física de la UNAM a través del siguiente procedimiento:

- 1.- Se cortó transversalmente un pequeño pedazo del gel de PAAc y de los hidrogeles tipo peine por congelamiento de los mismos en nitrógeno líquido.
- 2.- Los hidrogeles cortados se preparan cubriéndolos con una capa de un metal, regularmente oro, para poderlos observar por medio de bombardeo de electrones secundarios.
- 3.- En el equipo de microscopía electrónica de barrido, marca Joel modelo JSM-5600L con electrones secundarios, se pone el pedazo de muestra que se va a observar.
- 4.- Finalmente con diferentes aumentos se observan la morfología que tienen los geles y en un posterior análisis, compararlos con la morfología que presenten los hidrogeles.

4.16.- Caracterización a través del Análisis Elemental (AE) de los hidrogeles tipo peine de PAAc.

Los resultados obtenidos del análisis elemental se determinaron a través del laboratorio Desert Analytics en Tucson, Arizona, y consistió en someter las muestras a combustión y el posterior análisis de los gases producidos mediante una adsorción selectiva así como la cuantificación de los productos. Para interpretar los resultados que se reportaron en porciento de masa, para cada uno de los elementos analizados se calcularon las relaciones molares de los monómeros y base involucrados, por ejemplo, para calcular el porcentaje de carbono en el hidrogel tipo peine sintetizado:

$$\% C = \frac{(\# \text{ de átomos de C en NIPAAm} \times 12)n + (\# \text{ de átomos de C en AAc} \times 12)m}{(PM \text{ de NIPAAm})n + (PM \text{ de AAc})m}$$

donde n es el número de moles de NIPAAm en la muestra analizada y m es el número de moles de AAc. Al mismo tiempo se planteó una ecuación similar para el porcentaje de hidrógeno:

$$\% H = \frac{(\# \text{ de átomos de H en NIPAAm} \times 1)n + (\# \text{ de átomos de H en AAc} \times 1)m}{(PM \text{ de NIPAAm})n + (PM \text{ de AAc})m}$$

y de esta manera se obtiene el análisis elemental de las muestras analizadas.

5. RESULTADOS

5.1 Hinchamiento Límite del gel de PAAC en agua.

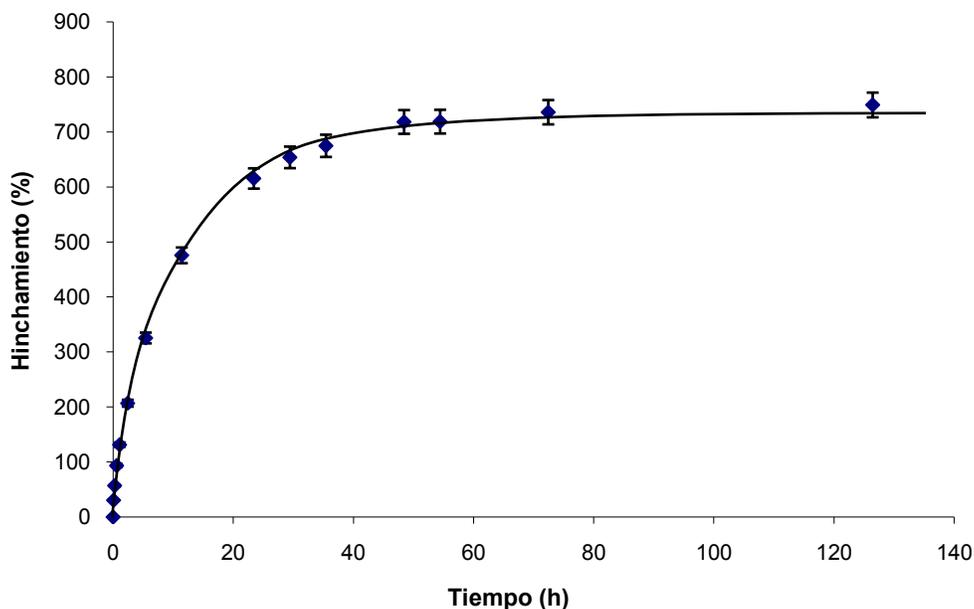


Figura 1. Variación del % de hinchamiento en agua a 25°C con respecto al tiempo, en el gel de PAAC, sintetizado a una concentración 7.3 M de AAC.

La figura 1 muestra la variación del porcentaje de hinchamiento del gel de PAAC, sintetizado con una dosis de irradiación de 10 kGy, llevada a cabo a una temperatura de 25°C. Como se puede apreciar en la gráfica, el hinchamiento ocurre rápidamente durante las primeras 24 horas, y de manera gradual alcanza el equilibrio alrededor de las 48 horas, teniendo un valor máximo aproximado de porcentaje de hinchamiento de 720%. En la gráfica también podemos apreciar la meseta a partir de este tiempo (48 horas) que es un indicativo del comportamiento del hidrogel formado, el cual ya no puede absorber más moléculas de agua dentro de la red. Con esta primera prueba se determinaron los tiempos necesarios para buscar el valor del pH crítico, la reversibilidad del efecto de sensibilidad al pH y tener los datos para compararlos con los injertos con NIPAAm y con AAC respectivamente.

5.2 Hinchamiento Límite del gel de PAAC en acetona.

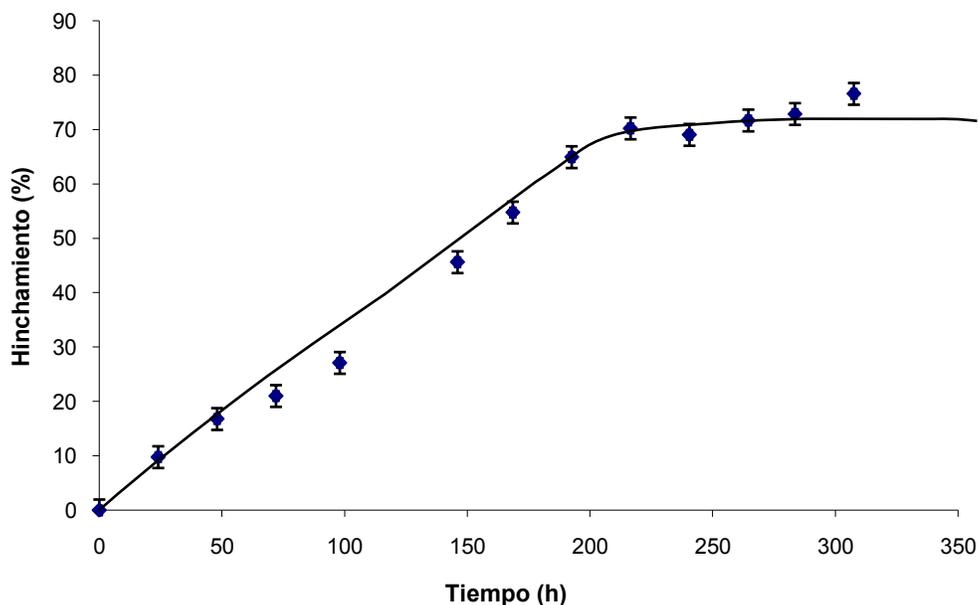


Figura 2. Variación del % de hinchamiento del gel de PAAC en acetona con respecto al tiempo, en el gel sintetizado a una concentración 7.3 M a $T=25^{\circ}\text{C}$.

En la figura 2 se observa la gráfica que representa el porcentaje de hinchamiento del gel de PAAC con respecto al tiempo y a una temperatura de 25°C , con la diferencia de que el disolvente en el que se hinchó el gel fue acetona. Como se puede observar, el porcentaje de hinchamiento máximo obtenido fue de 72% que es un valor 10 veces menor que el obtenido con el anterior disolvente empleado (agua). Esto se debe principalmente a que la acetona es un disolvente menos polar que no permite una difusión adecuada del mismo en la estructura del hidrogel.

5.3 pH crítico del gel de PAAc

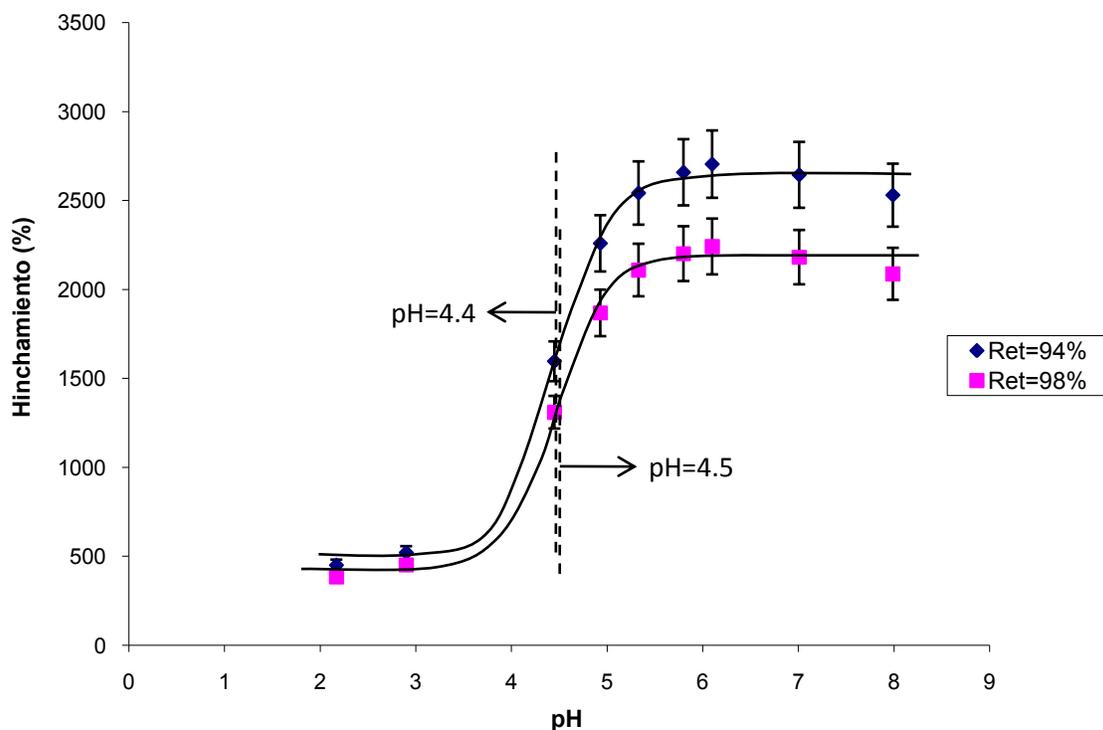


Figura 3. Determinación del pH crítico en el gel de PAAc con diferentes porcentajes de reticulación. a T=25°C.

La figura 3 representa la determinación del pH crítico del hidrogel de PAAc sintetizado con diferentes dosis de irradiación, 10 y 15 kGy, y que tienen diferentes porcentajes de reticulación: 94 y 98% respectivamente. Como se puede observar en esta gráfica, el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles de PAAc presenta un comportamiento hidrofóbico, es decir, a valores de pH por debajo del valor del pH crítico no absorbe una gran cantidad de agua en su estructura; pero en el punto de transición (pH crítico) de aproximadamente 4.5 sufre un cambio de volumen por un mayor hinchamiento (comportamiento hidrofílico). Hay que recordar que en el valor de pH crítico ocurren cambios conformacionales reversibles (usualmente seguidos por transiciones de fase) de la cadena polimérica. Los valores obtenidos en esta experimentación que estuvieron entre 4.4 y 4.5 son muy cercanos a los reportados teóricamente entre 4 y 5.

5.4 Reversibilidad al pH del gel de PAAc

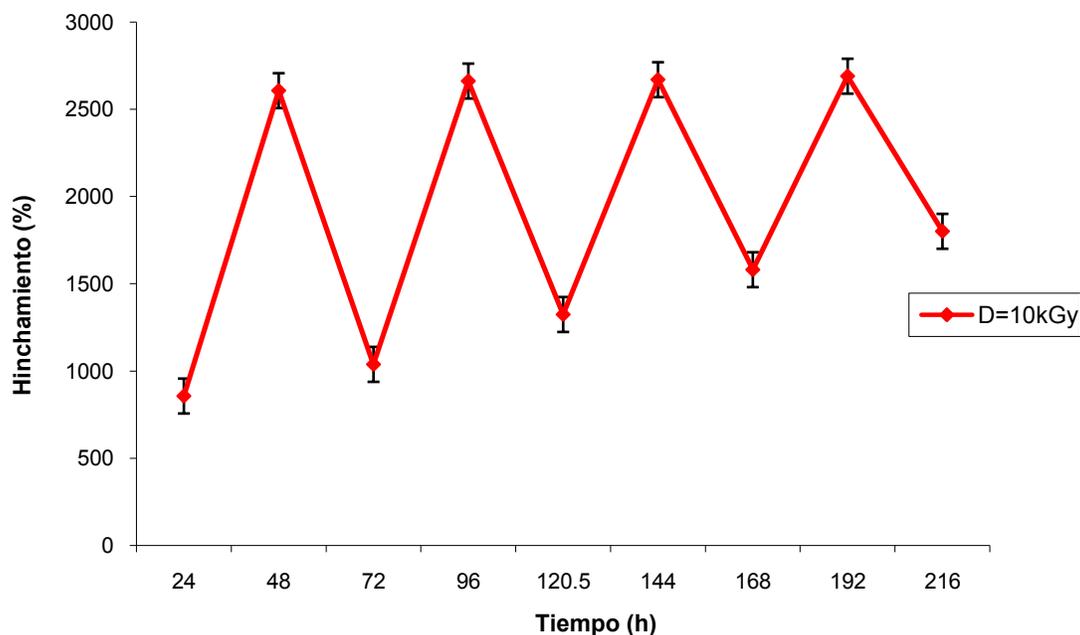


Figura 4. Reversibilidad del pH en el gel de PAAc, a T=25°C.

La figura 4 representa la reversibilidad al pH del hidrogel de PAAc sintetizado con una dosis de 10 kGy. Como se puede observar en esta gráfica, el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles de PAAc aumenta cuando el valor de pH de las soluciones está por encima del valor de pH crítico (pH=8), ya que los grupos se ionizan y permiten la absorción de agua. Por otro lado, cuando el pH de la solución está por debajo del valor de pH crítico (pH=2.2), este porcentaje de hinchamiento disminuye, se forman nuevamente uniones por puentes de hidrógeno y la red se colapsa. El valor de reversibilidad al pH para este experimento, que se calcula con la relación:

$$\frac{S_w (pH = 8.0)}{S_w (pH = 2.2)} = \frac{2,600}{900}$$

en donde S_w es el porcentaje de hinchamiento en el equilibrio

fue de 2.89 en el primer ciclo para ir disminuyendo en los diferentes ciclos hasta 1.32. Esto puede deberse a que a medida que se repite el procedimiento, el agua ha tenido oportunidad de llenar el volumen libre de los poros y absorber más agua. Sin embargo, el máximo hinchamiento (que es el hinchamiento en el equilibrio para pH de 7.8) arriba del pH crítico no varía, siendo de más de 2,500%.

La finalidad de esta prueba es determinar que tan repetitivo es el experimento, es decir, como afecta el cambio de pH a la estructura y al porcentaje de hinchamiento del hidrogel, y en caso de una posible aplicación farmacológica, que tanto puede servir el hidrogel como acarreador o inmovilizador del fármaco.

5.5 Hinchamiento límite del hidrogel tipo peine PAAC(gel)-g-NIPAAm

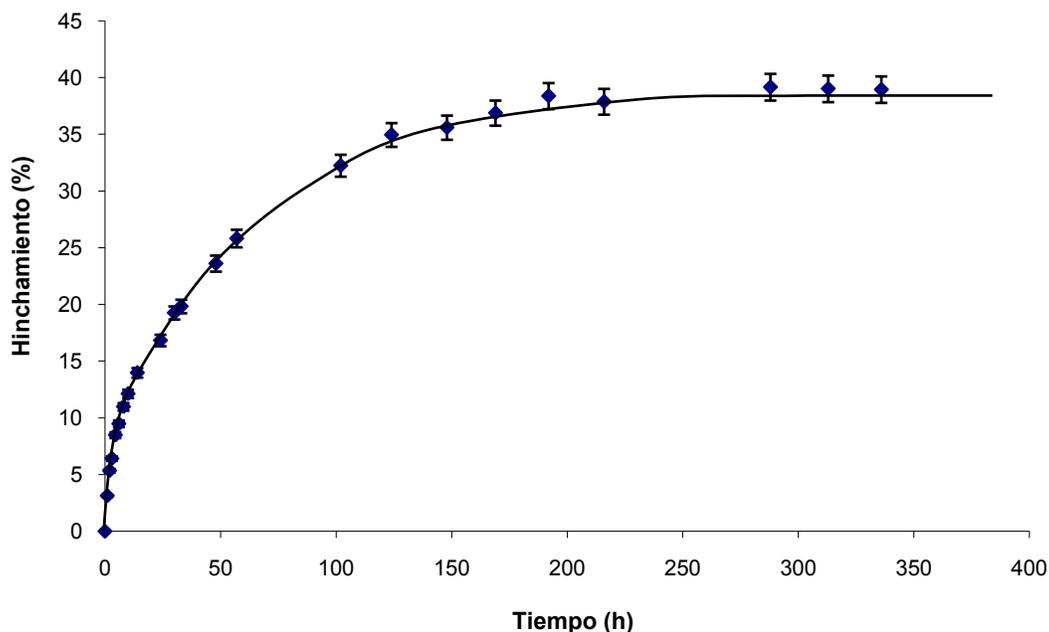


Figura 5. Variación del % de hinchamiento en agua con respecto al tiempo, en el hidrogel tipo peine PAAC(gel)-g-NIPAAm; 150% de injerto, a T=25°C.

En la figura 5, podemos observar que en función del tiempo, el hinchamiento límite del hidrogel tipo peine PAAC(gel)-g-NIPAAm ocurre aproximadamente a las 150 horas (6 días). El valor del porcentaje de hinchamiento en el copolímero es del 38% aproximadamente lo que indica que al injertar la NIPAAm este valor

disminuye comparado con el hidrogel de PAAc, probablemente debido a la compactación de la red en la estructura del hidrogel y los grupos pendientes injertados, a las posibles interacciones de los grupos hidrofóbicos de la NIPAAm y a que la PNIPAAm es menos hidrofílica que el PAAc. Con 150% de injerto es muy probable que el largo y número de las cadenas de NIPAAm llena los espacios formados en el hidrogel de PAAc, es por esto que habrá que hacer estudios posteriores en donde el porcentaje de injerto sea menor para tener cadenas más cortas y en menor número. Esto puede llevarse a cabo de diversas maneras, como por ejemplo disminuyendo la concentración del NIPAAm, la temperatura de injerto o la intensidad de radiación; esto último presenta dificultades técnicas debido a que las intensidades de radiación mínimas disponibles que están en el orden de 6 kGy/h, y al irradiar tiempos muy pequeños aumenta el error durante el tiempo de exposición de las muestras.

5.6 Porcentaje de injerto del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm

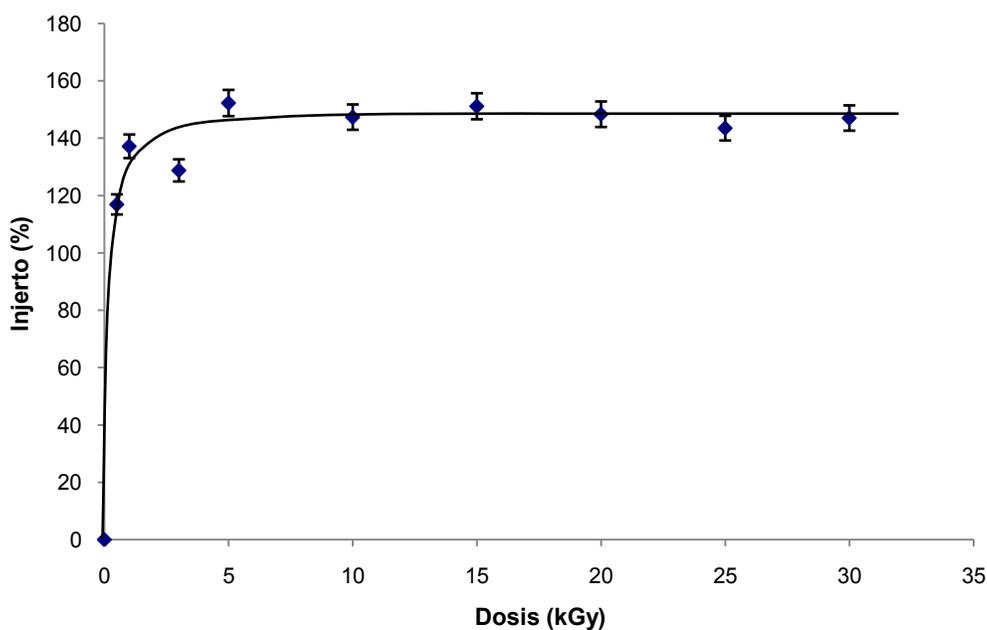


Figura 6. Determinación del % de injerto en función de la dosis del hidrogel tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm a T=25°C y con una razón de dosis de 6.021kGy/h.

En la gráfica de la figura 6 podemos observar el comportamiento del porcentaje de injerto en el copolímero tipo peine en función de la dosis de irradiación. Las condiciones en las que se llevó a cabo el experimento fueron: temperatura de 25°C, razón de dosis de 6 kGy/h, e intervalos de dosis de 0.5 a 30kGy. Como se puede apreciar, los porcentajes de injerto de la NIPAAm en el PAAc van aumentando desde una dosis de 0.5 kGy hasta 10kGy. Prácticamente desde este valor y hasta los 30kGy se observa un comportamiento constante, representado por una meseta en la gráfica, lo que indica que casi todo el monómero con el que se hinchó al gel de PAAc ha reaccionado y formado los grupos pendiente en la matriz. Es por esto que para los posteriores injertos sobre la matriz del gel de PAAc sólo se irradió hasta una dosis de 10 kGy, pero podría haber sido de 5 kGy, en donde da inicio la meseta.

5.7 Comparación en el porcentaje de injerto del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm sintetizado a diferentes concentraciones

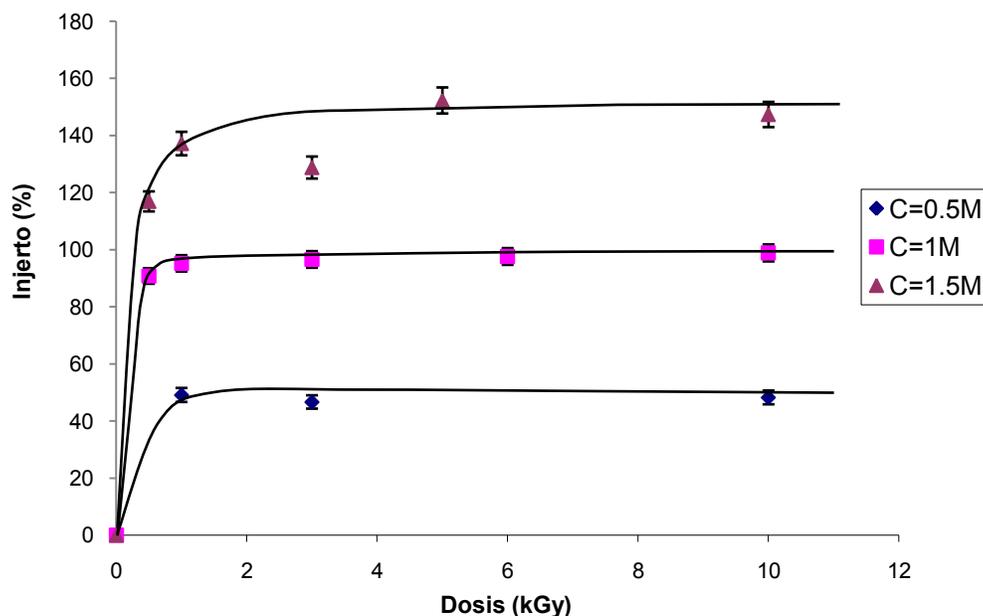


Figura 7. Comparación del % en peso de injerto en función de la dosis en el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm de concentración variable a T=25°C y con una razón de dosis de 6.021kGy/h.

En la gráfica de la página anterior se aprecia la comparación entre el porcentaje de injerto en función de la dosis de irradiación a diferentes concentraciones de NIPAAm en solución acuosa. Nuevamente las condiciones son las mismas, se utilizó el método de irradiación directa, con la excepción de que se variaron las concentraciones de la solución del monómero NIPAAm a 0.5M, 1M y 1.5M, pero la temperatura y la razón de dosis permanecieron constantes. Mientras mayor sea la concentración de monómero en la solución en que se hincha el gel, mayor será el porcentaje de injerto que se tenga puesto que existe una mayor cantidad de radicales libres que podrán interactuar con el gel y formar los grupos pendiente. Aunque a simple vista no hubo diferencias en el aspecto físico de estos hidrogeles, cuando se presenta un porcentaje de injerto mayor, los hidrogeles hinchados en la solución más concentrada (1.5M) presentan una mayor rigidez, puesto que la red es más compacta y más resistente gracias a las interacciones intermoleculares e intramoleculares de las cadenas poliméricas injertadas.

5.8 pH crítico del hidrogel tipo peine PAAC(gel)-g-NIPAAm

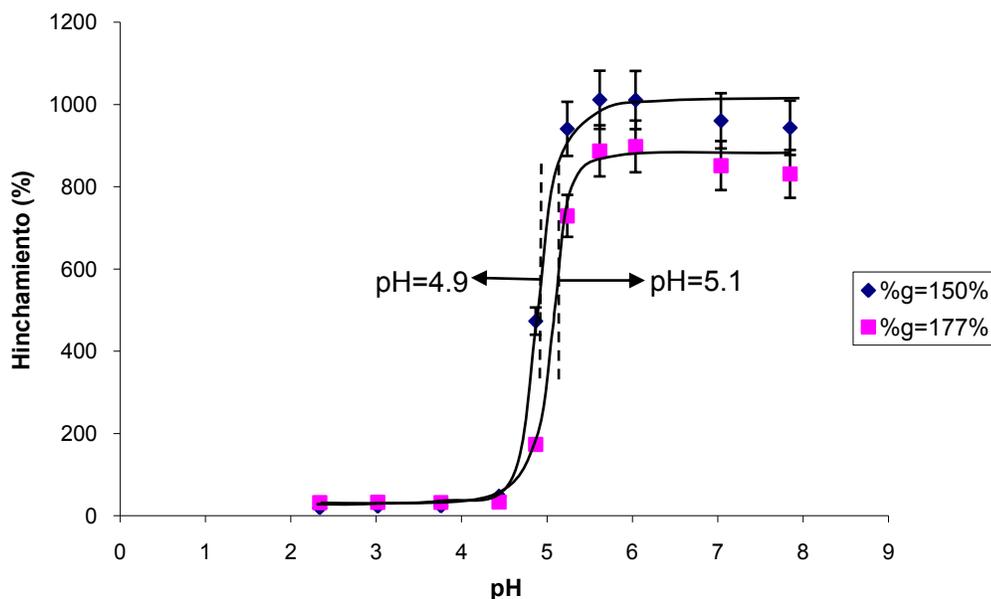


Figura 8. Porcentaje de hinchamiento en función del pH para determinar el pH crítico de los hidrogeles tipo peine de PAAC(gel)-g-NIPAAm a T=25°C.

En la figura 8 se observa el % de hinchamiento en función del pH de las soluciones amortiguadoras con el objeto de determinar el pH crítico de los hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm. El valor de pH crítico para estas muestras está entre 4.9 y 5.1, que es un valor muy cercano al reportado en la bibliografía para el PAAc. En la gráfica también se puede apreciar que al aumentar el valor de pH y pasar el punto del pH crítico, los porcentajes de hinchamiento son mayores, puesto que a partir de este valor los grupos que pueden ionizarse, que son los grupos carboxilo, se desprotonan al estar por encima de su valor de pKa (el cual es aproximadamente 4.3), lo que causa que la densidad de carga aumente y que las cadenas del PAAc se repelan entre sí y que provoque que la hidrofiliicidad en el hidrogel tipo peine aumente y como consecuencia su hinchamiento.

5.9 Reversibilidad al pH del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm

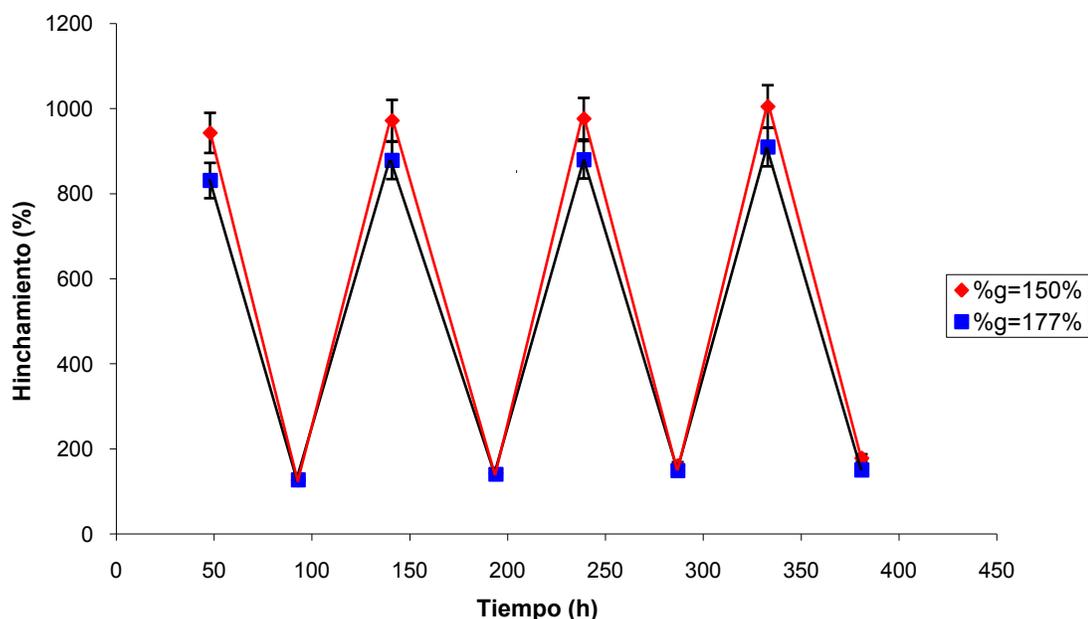


Figura 9. Reversibilidad del pH en el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm a pH de 7.8 y de 2.2. Concentración de la solución NIPAAm 1.5 M, T=25°C.

La gráfica de la figura 9 presenta la reversibilidad del pH de los hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm sintetizados con dosis de irradiación de 5 y 25 kGy y un porcentaje de injerto de 150 y 177% respectivamente. Como se puede observar, el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles tipo peine aumenta cuando el valor de pH de las soluciones es más alto que su pH crítico. Por otro lado, cuando el pH de la solución es más bajo que pH crítico del hidrogel, que está en 5.1, el porcentaje de hinchamiento disminuye, por lo que el hidrogel se colapsa. Al igual que en el caso del hidrogel de PAAc, se observa una sensibilidad al pH de 12.7, valor resultante de la relación de máximo y mínimo hinchamiento a pH 7.8 y 2.2 respectivamente. Otra observación importante es que no hay diferencia considerable en su sensibilidad en este rango de porcentaje de injerto y que la reversibilidad del proceso es muy buena.

5.10 Temperatura crítica de solución más baja (LCST) del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm

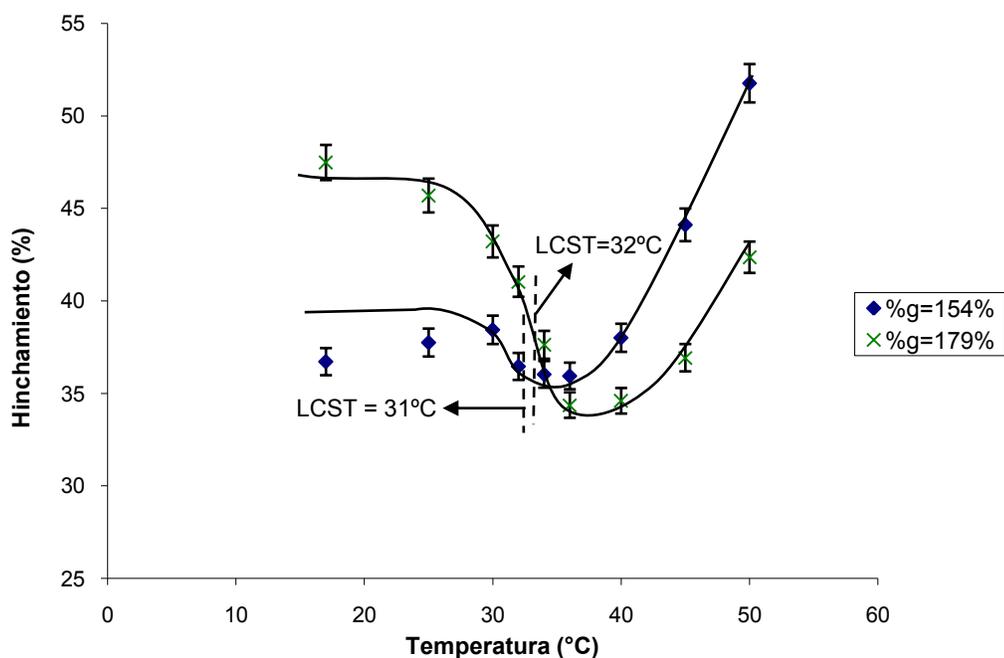


Figura 10. Determinación de la temperatura crítica de solución más baja (LCST) en el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm. Concentración de la solución NIPAAm 1.5 M, pH de la solución=7.

La gráfica 10 presenta la curva de determinación de la temperatura crítica de solución más baja (LCST), en inglés “Low critical solution temperature”, de los hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm sintetizados con dosis de irradiación de 5 y 25 kGy, cuyos porcentajes de injerto son de 154 y 179% respectivamente. Como se puede observar en esta gráfica, el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles tipo peine es mayor cuando el valor de temperatura de las soluciones en las que se encuentra el hidrogel es más baja. Al aumentar la temperatura de la solución en la que se encuentra el hidrogel, el porcentaje de hinchamiento disminuye hasta alcanzar el valor de temperatura crítica de la solución más baja (LCST), que representa el punto de transición hidrofílica a hidrofóbica del monómero que se injertó, en este caso alrededor de 31-32°C que es un valor muy cercano al del gel de PAAc; sin embargo en lugar de permanecer constante en su estado de menor hinchamiento a temperaturas mayores (polímero colapsado), empieza a aumentar el porcentaje de hinchamiento al incrementarse la temperatura por encima de su temperatura crítica.

Este resultado es inesperado, podría pensarse en que la PNIPAAm no estuviese injertada y se perdiera al elevarse la temperatura, sin embargo después de sucesivos procesos de hinchamiento y secado no hay pérdida de peso y los análisis realizados por FTIR, el análisis elemental y el DSC nos indican la presencia de la NIPAAm, por lo que este fenómeno debe de continuarse en su estudio para esclarecer el fenómeno que seguramente tendrá que ver con las interacciones entre ambos monómeros en diferentes condiciones. En este caso las determinaciones de temperatura se llevaron a cabo en agua destilada a un pH de 7, por arriba del pH crítico y del pKa del PAAc que es de 4.3, en donde se supone que los puentes de hidrógeno entre los grupos carbonilo del PAAc no existen.

A continuación se muestra en una tabla, la respectiva comparación entre los valores de LCST obtenidos por los métodos de hinchamiento y de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Hidrogel	LCST por Hinchamiento	LCST por DSC
PAAc(gel)-g-NIPAAm (injerto=154%)	31°C	32°C
PAAc(gel)-g-NIPAAm (injerto=179%)	32°C	34°C

Tabla I. Comparación de las temperaturas críticas de solución más bajas (LCST) obtenidas por los métodos de hinchamiento y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.

5.11 Efecto de sensibilidad a la temperatura del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm

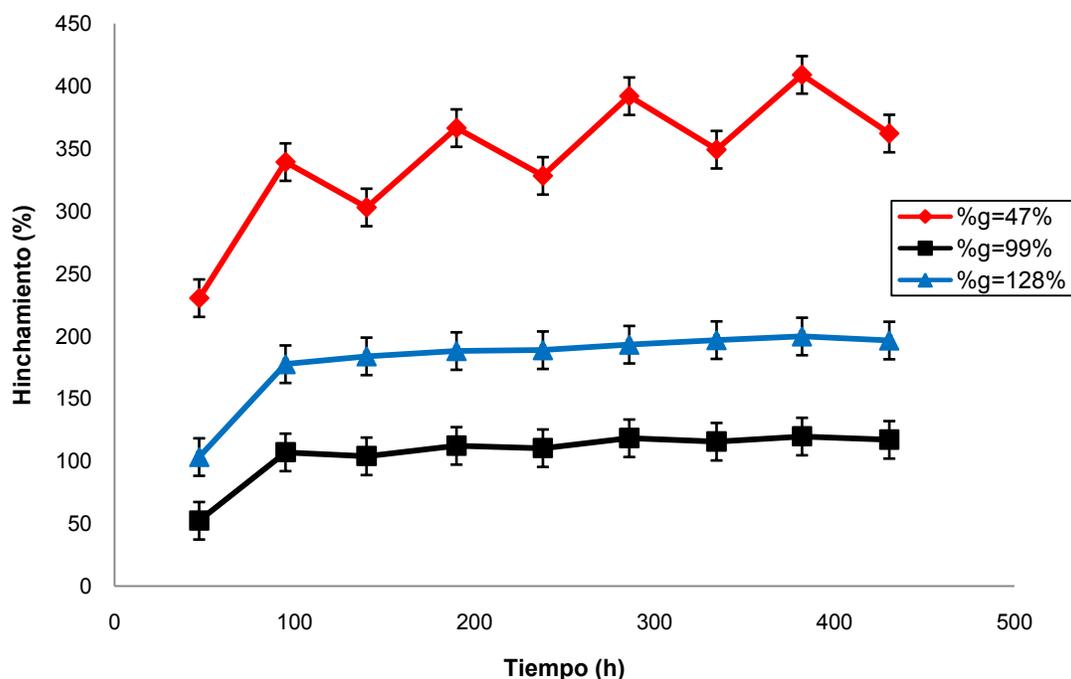


Figura 11. Reversibilidad de la temperatura en los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm, a temperaturas de 40 y 25°C.

La reversibilidad a la temperatura de los hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm sintetizados con la misma dosis de irradiación de 3 kGy, y diferente concentración inicial de la solución de monómero NIPAAm de 0.5, 1 y 1.5 M, y que corresponden a 47, 99 y 128% de injerto respectivamente, se observan en la figura 11. Se puede apreciar que el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles tipo peine disminuye al elevar la temperatura del disolvente arriba de la temperatura crítica de solución más baja o LCST, en este caso de 40°C, lo que es

indicativo de que el hidrogel se colapsa. Por otro lado, cuando disminuye la temperatura del disolvente en el que se encuentra el hidrogel por debajo de su LCST, es decir 20°C, el porcentaje de hinchamiento aumenta.

La reversibilidad a la temperatura se va perdiendo conforme aumenta el porcentaje de injerto de NIPAAm sobre el hidrogel de PAAc esto puede deberse a que la red se compacta por el tamaño de las cadenas laterales que se injertan y es probable que las cadenas largas injertadas se reticulan elevando su densidad de reticulación y consecuentemente el tamaño de los poros es muy pequeño, lo que puede ser apreciado en el caso de los hidrogeles con 99 y 128% de injerto.

En el caso de la muestra con 47% de injerto, las cadenas injertadas en la estructura tipo peine son cortas, con una mejor movilidad y respuesta a las transiciones en temperatura. Su termosensibilidad en este caso es de 1.13, valor obtenido del cociente de los porcentajes de hinchamiento mayor y menor que son 340 y 300 aproximadamente.

5.12 Hinchamiento límite del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc

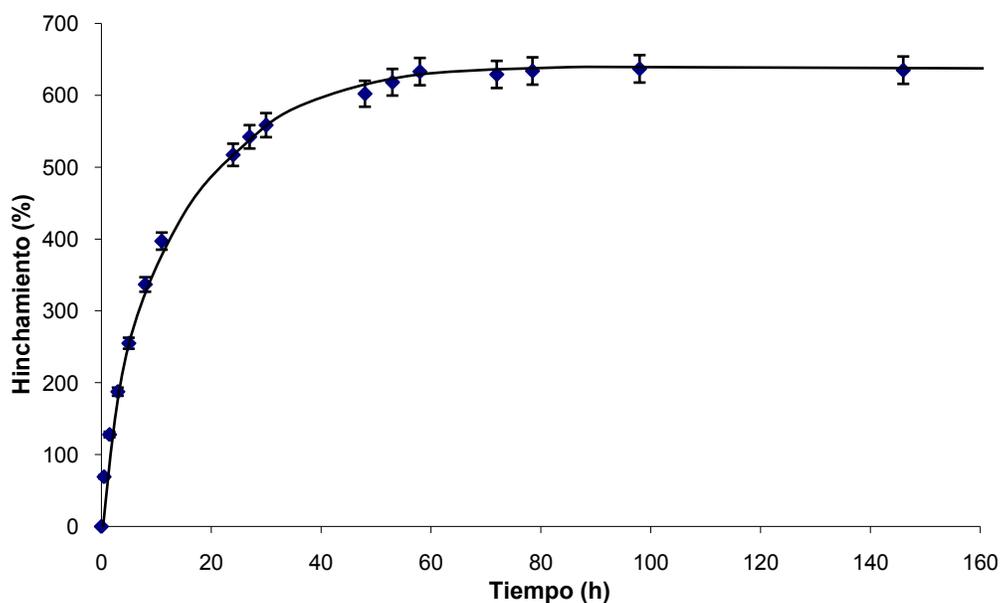


Figura 12. Variación del % de hinchamiento en agua con respecto al tiempo a T=25°C, en el copolímero PAAc(gel)-g-AAc sintetizado a una concentración 1M, con un 57% de injerto

En esta gráfica, podemos observar que su hinchamiento límite ocurre aproximadamente a las 60 horas (2 días y medio). El porcentaje de hinchamiento en el hidrogel es de 600% aproximadamente, que comparado con el hidrogel de PAAc(gel)-g-NIPAAm es un valor mucho mayor puesto que se injerta un monómero que tiene las mismas propiedades de hidrofiliidad que también presenta el hidrogel que sirve como matriz, y éstas mismas características tendrán las cadenas laterales.

Por otro lado, si se compara este porcentaje de hinchamiento con el de la matriz de PAAc, que fue de 720%, podemos ver que es un porcentaje de hinchamiento menor pero muy semejante, lo que indica que existe una compactación de la red debido a la formación de grupos pendientes, que aunque son hidrofílicos, al hincharse dejan menos espacios libres intramoleculares en la red.

5.13 Porcentaje de injerto del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc

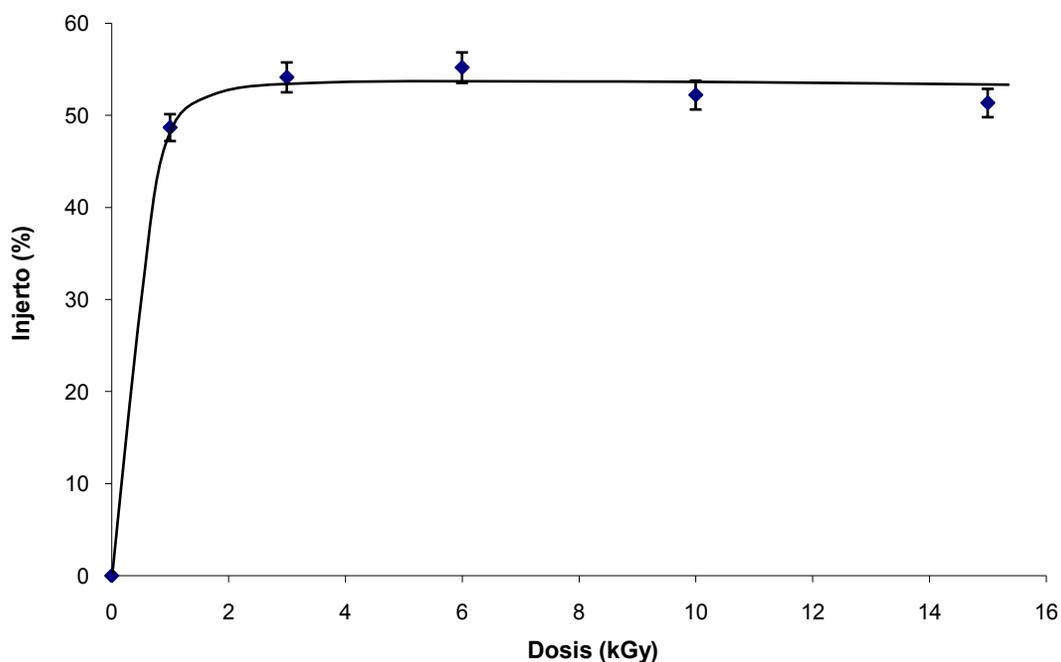


Figura 13. Determinación del % de injerto en función de la dosis del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc de concentración 1M a T=25°C y con una razón de dosis de 5.988kGy/h.

De la gráfica se obtiene el comportamiento del porcentaje de injerto en el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc en función de la razón de dosis, con el método de irradiación directo. Este experimento se realizó bajo las siguientes condiciones: razón de dosis de 6 kGy/h, dosis de irradiación de 1 a 15 kGy a una temperatura de 25°C. Los porcentajes de injerto de AAc en la matriz de PAAc van aumentando, sin embargo desde la dosis de 3 kGy se puede apreciar la tendencia casi constante que forma una meseta en la gráfica, y que es indicativo de que todo el monómero de AAc ha reaccionado y formado los grupos pendientes en la matriz de PAAc y ha dado paso a un hidrogel tipo peine más compacto y con diferentes características y propiedades mecánicas.

5.14 pH crítico del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc

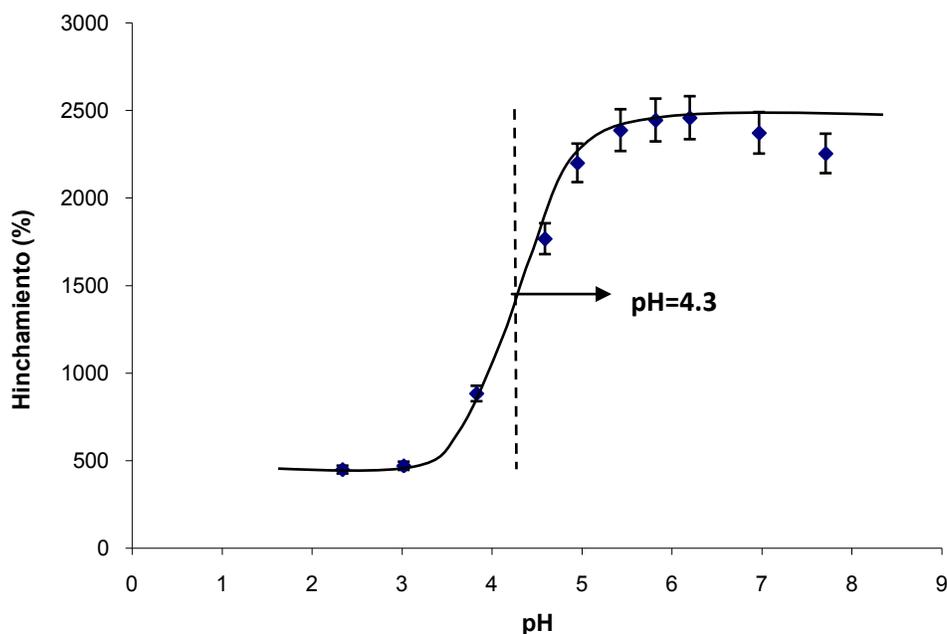


Figura 14. Porcentaje de hinchamiento en función del pH a T=25°C para determinar el pH crítico del hidrogel tipo peine de PAAc(gel)-g-AAc, con 50% de injerto. Concentración de la solución de AAc 1M.

En la gráfica se aprecia el % de hinchamiento en función del pH de las soluciones amortiguadoras en las que se puso el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc. El valor de pH crítico para esta muestra está en 4.3, que es un valor muy cercano al reportado en la literatura para el homopolímero de PAAc, así como también al que

se obtuvo para la matriz de PAAc, que está entre 4.4 y 4.5. En la gráfica también se puede apreciar que al aumentar el valor de pH y pasar el punto del pH crítico, los porcentajes de hinchamiento son mayores, ya que a partir de este valor los grupos que pueden ionizarse, que son los grupos carboxilo, se desprotonan al estar por encima de su valor de pKa (el cual es aproximadamente 4.3), lo que causa que la densidad de carga aumente y que las cadenas del PAAc se repelan entre sí provocando que la hidrofiliidad en el hidrogel tipo peine aumente y consecuentemente su hinchamiento, que es mucho mayor que en el caso del hidrogel sintetizado con NIPAAm, que está en 38%, puesto que este monómero presenta grupos hidrofóbicos.

5.15 Reversibilidad al pH del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc

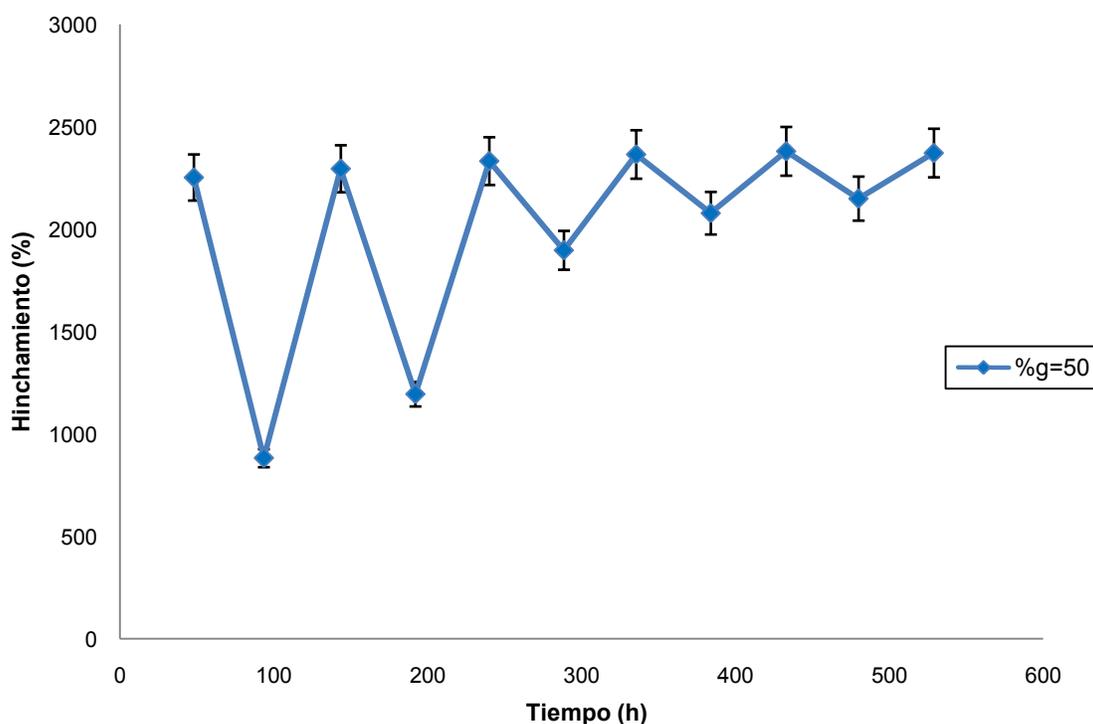


Figura 15. Reversibilidad del pH en el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc, con 50% de injerto, en soluciones de pH de 7.8 y 2.2 a T=25°C.

La figura 15 presenta la reversibilidad del pH del hidrogel tipo peine de PAAc(gel)-g-AAc sintetizado con una dosis de irradiación de 10 kGy y una concentración 1M

de AAc. Como se puede observar, el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles tipo peine aumenta cuando el valor de pH de las soluciones es más alcalino, es decir 7.8. Por otro lado, cuando el pH de la solución es más ácido siendo de 2.2, este porcentaje de hinchamiento disminuye, lo que indica que el hidrogel se colapsa.

Sin embargo en este hidrogel el poder de retención de agua es mayor comparado con la matriz de PAAc y con el hidrogel al que se le injertó NIPAAm, y presenta un valor de sensibilidad al pH de 2.88, que va disminuyendo paulatinamente, debido principalmente a la desprotonación de los grupos carboxilo tanto en la matriz como en los grupos pendiente de PAAc que se encuentran en el hidrogel.

5.16 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm

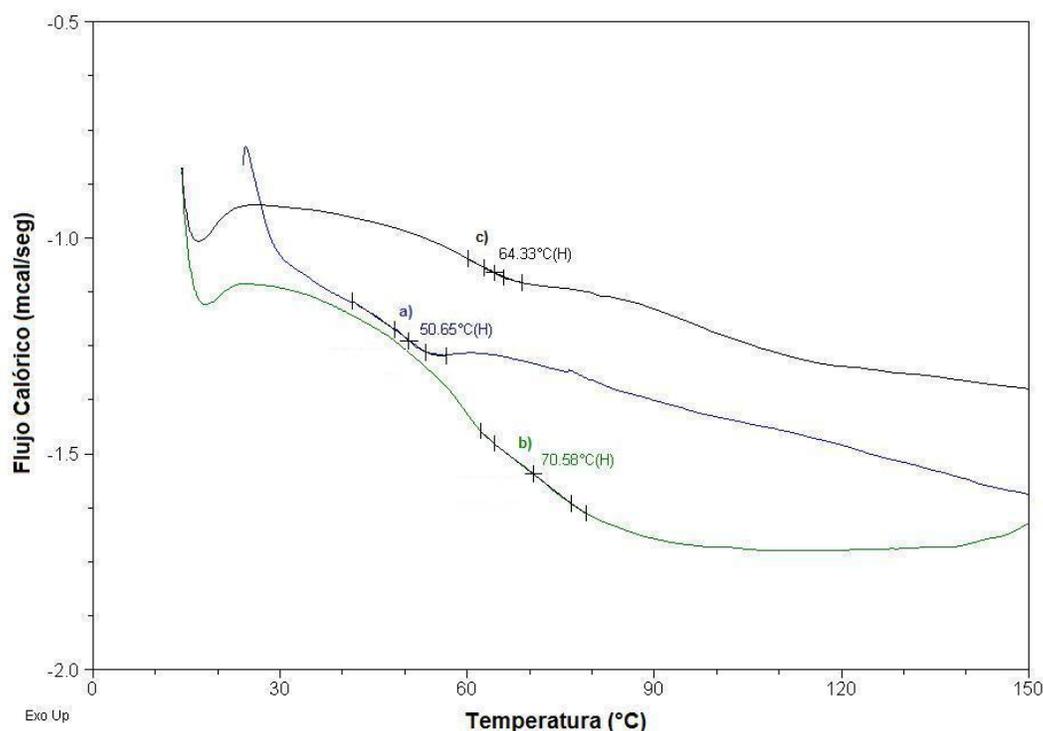


Figura 16. Termograma que muestra los valores de la temperatura de transición vítrea (Tg): a) del gel de PAAc, b) el homopolímero de NIPAAm y c) el hidrogel tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm con 47% de injerto.

En los termogramas de las figuras 16 y 17 se muestran los valores de temperatura de transición vítrea que presentan tanto el gel de PAAc y el homopolímero de NIPAAm como los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm sintetizados con dosis de irradiación de 1 y 3 kGy, cuyos porcentajes de injerto fueron 47% y 128% respectivamente.

Hay que recordar que la temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura en la que el polímero pierde sus propiedades de sólido amorfo para y toma otras más comúnmente identificadas con el hule (estado fundido). La transición trae como consecuencia un mayor movimiento molecular, acompañado de mayor libertad rotacional en el espacio y como resultado un mayor movimiento de las cadenas de NIPAAm injertadas. Es por ello que en los datos de la tabla, los encontrados en la literatura y los experimentales difieren debido probablemente a los valores de porcentaje de injerto de NIPAAm y a la posible humedad que presentaban las muestras que si bien fueron puestas en desecadores y una estufa de alto vacío, la alta hidrofiliidad de los hidrogeles permite la absorción de pequeñas cantidades de agua en su estructura. Se observa que el valor de la T_g del hidrogel tipo peine es intermedio al de sus componentes separados, lo cual indica la formación de un sistema con propiedades diferentes.

A continuación se resume en una tabla los valores encontrados en la literatura y los valores experimentales para la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros y los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.

Polímero	Tg (°C) Literatura	Tg (°C) Experimental
PAAc	106	50.65
PNIPAAm	85-130	70.58
PAAc(gel)-g-NIPAAm (47% injerto)	-	64.33
PAAc(gel)-g-NIPAAm (128% injerto)	-	105.90

Tabla II. Temperaturas de transición vítrea, encontrados en la literatura y experimentales, de los polímeros PAAc, PNIPAAm y los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm con diferentes porcentajes de injerto,

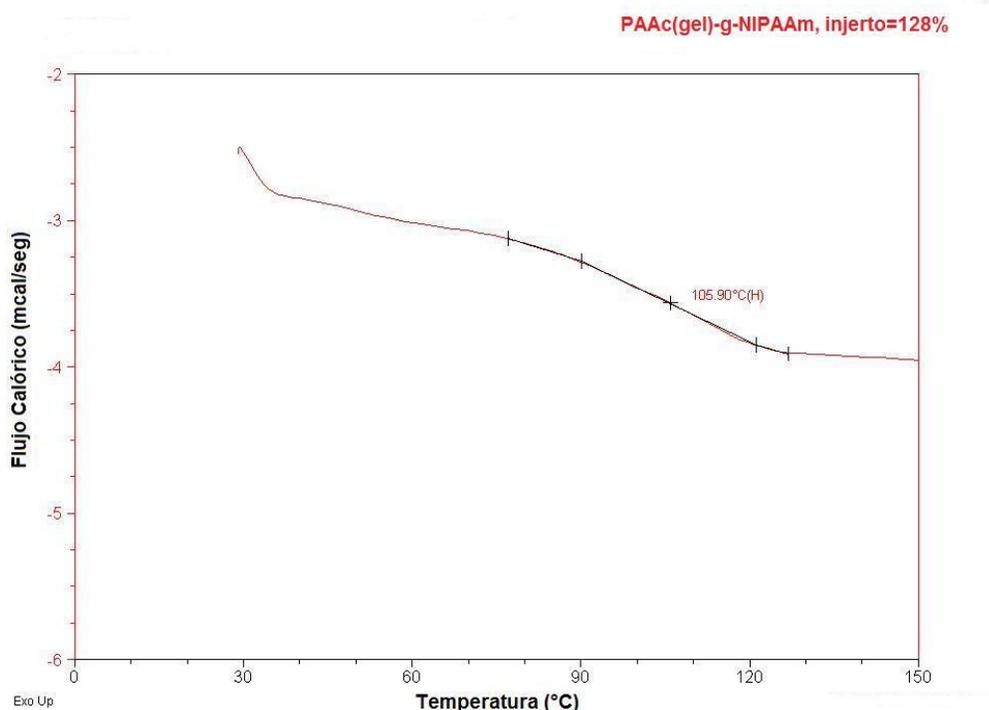


Figura 17. Termograma que muestra el valor de la temperatura de transición vítrea (Tg) del hidrogel tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm con 128% de injerto

5.17 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del hidrogel tipo peine PAAc-g-AAc

La figura 18 presenta el termograma del gel de PAAc y el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc sintetizado con una dosis de irradiación de 10 kGy y con 54% de injerto. La pequeña modificación de la temperatura de transición vítrea (Tg) en el hidrogel tipo peine se debe a la inserción de grupos pendiente con las mismas características de la matriz polimérica, es por ello que este valor no es muy diferente al caso de los hidrogeles con el injerto de NIPAAm. Este valor de temperatura es aproximadamente el mismo que el de la matriz polimérica.

Polímero	Tg (°C) Literatura	Tg (°C) Experimental
PAAc	106	50.65
PAAc(gel)-g-AAc (54% de injerto)	-	47.77

Tabla III. Temperaturas de transición vítrea, encontradas en la literatura y experimental, de los polímeros PAAc, el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc,

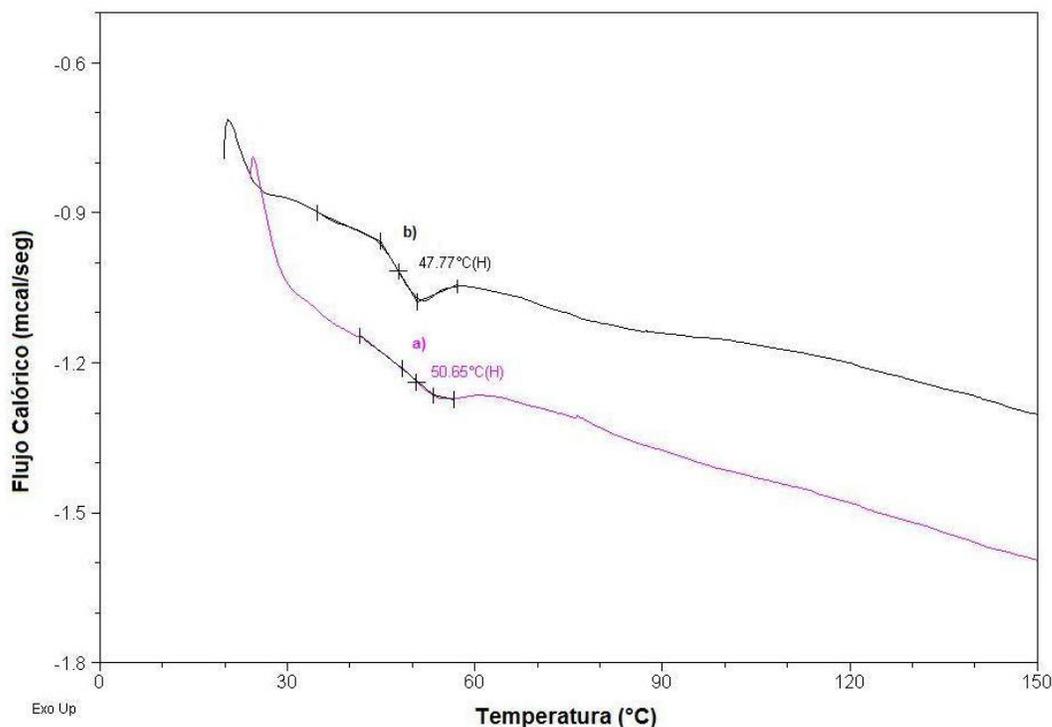


Figura 18. Termograma en el que se observan los valores de la temperatura de transición vítrea (Tg): a) del gel de PAAc y b) el hidrogel tipo peine de PAAc(gel)-g-AAc con 54% de injerto.

5.18 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR) de los geles e hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm

Se presenta el espectro de infrarrojo tanto de los polímeros de PAAc y de PNIPAAm como de los hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm sintetizados con porcentajes de injerto de 47 y 150% respectivamente. El espectro del PAAc presenta el estiramiento del grupo carbonilo C=O en 1701 cm^{-1} y los estiramientos C-H de los grupos metileno en 2941 y 1447 cm^{-1} . El PNIPAAm exhibe el estiramiento del enlace C=O del grupo amida en 1712 cm^{-1} , el estiramiento en 3283 cm^{-1} y la torsión en 1535 cm^{-1} debidos al enlace N-H y los estiramientos de los grupos metilo en 2969 cm^{-1} . En el caso del hidrogel tipo peine con 47% de injerto, se observan los estiramientos de los enlaces C=O en 1703 y 1618 cm^{-1} , la torsión del enlace N-H en 1546 cm^{-1} y la doble banda del grupo isopropilo en 1385 y 1367 cm^{-1} ; y para el hidrogel tipo peine con 150% de injerto se observa un ligero

desplazamiento a cambios más altos de los enlaces C=O en 1709 y 1628 cm^{-1} , el estiramiento y torsión del enlace N-H en 3301 y 1537 cm^{-1} respectivamente y la doble banda del grupo isopropilo en 1385 y 1367 cm^{-1} . Los espectros de FTIR confirman el injerto de la NIPAAm en el gel de PAAc.

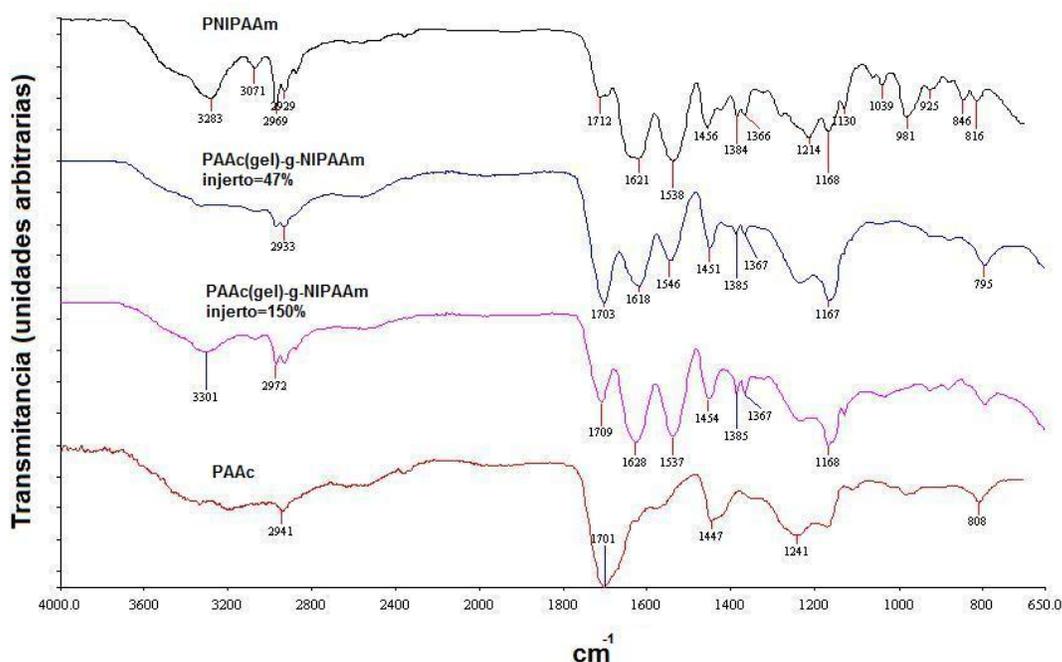


Figura 19. Espectro de infrarrojo de los polímeros de PAAc, PNIPAAm y de los hidrogeles tipo peine PAAc-g-NIPAAm

5.19 Análisis elemental del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm

Muestra	Injerto (%)	Carbono (%)	Hidrógeno (%)
PAAc(gel)-g-NIPAAm (1.5M)	154	53.20	8.12
PAAc(gel)-g-NIPAAm (1.5M)	179	52.74	7.31

Tabla IV. Resultados del análisis elemental para los porcentajes de Carbono e Hidrógeno, de los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm con diferentes porcentajes de injerto.

En esta tabla se presentan los resultados del análisis elemental que se realizó a los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm con diferentes porcentajes de injerto. Con base en estos resultados y los cálculos efectuados como se explicó en

el apartado 4.16 del desarrollo experimental, se puede determinar que por cada molécula de NIPAAm injertada en la matriz de hidrogel existen 6 moléculas de PAAc.

Muestra	Injerto (%)	Porcentaje Teórico		Porcentaje Experimental	
		Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Carbono (%)	Hidrógeno (%)
PAAc(gel)-g-NIPAAm (1.5M)	154	58.31	8.09	53.2	8.12
PAAc(gel)-g-NIPAAm (1.5M)	179	58.8	8.24	52.74	7.31

Tabla V. Resultados del análisis elemental de los porcentajes teórico y experimental de Carbono e Hidrógeno, de los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm con diferentes porcentajes de injerto.

Esta tabla representa la comparación entre los porcentajes teóricos y experimentales del carbono e hidrógeno para la relación molar 1:6 de NIPAAm:AAC presentes en las muestras que se analizaron. El porcentaje experimental corresponde al determinado en los laboratorios Desert Analytics en Tucson, Arizona.

5.20 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los hidrogeles tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm y PAAc(gel)-g-AAc

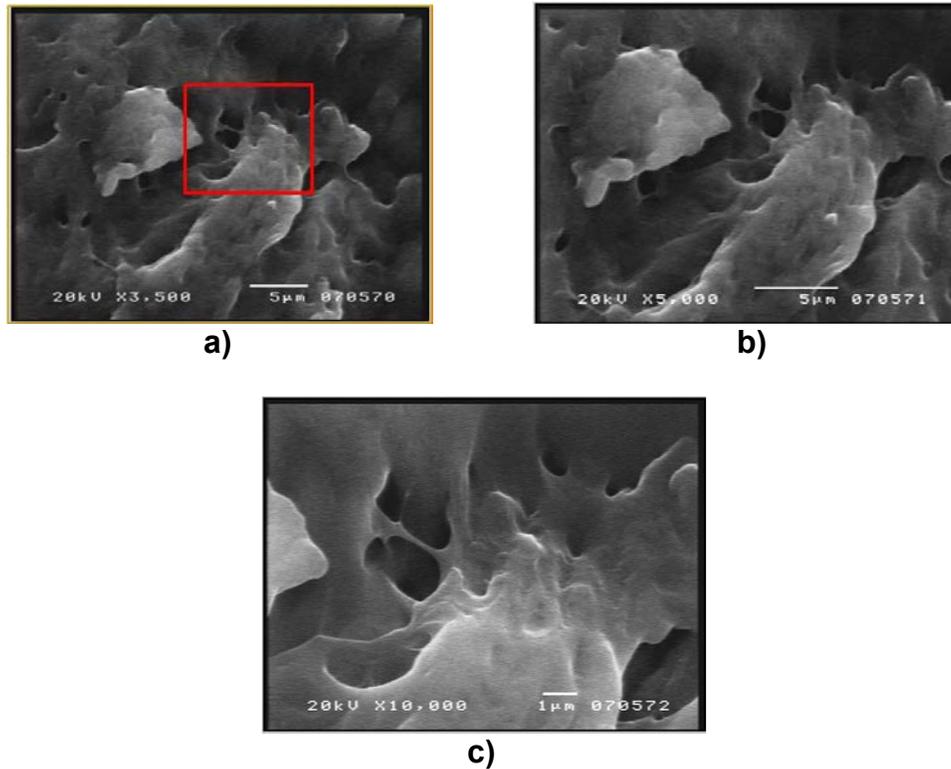


Figura 20. Vista transversal con diferentes aumentos: a) 3,500x, b) 5,000x y c) 10,000x de la microscopía electrónica de barrido (SEM) del gel de PAAc con 100% de reticulación.

En la figura 20 se observan las fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) del gel de PAAc, a diferentes ampliaciones.

Esta técnica de caracterización de los geles sirve como comparativo de los cambios que se presentan en la morfología del gel, antes y después de ser injertado un monómero, el cual puede ser NIPAAm o AAc.

Como se puede apreciar el gel de PAAc no presenta una arquitectura porosa homogénea debido a la alta hidrofiliidad del gel y el contenido de agua absorbida que se tiene en la estructura aún cuando ésta se encuentra lo más seca posible.

Basado en este análisis preliminar, se espera que el gel tenga propiedades mecánicas diferentes a los injertos que se sintetizaron.

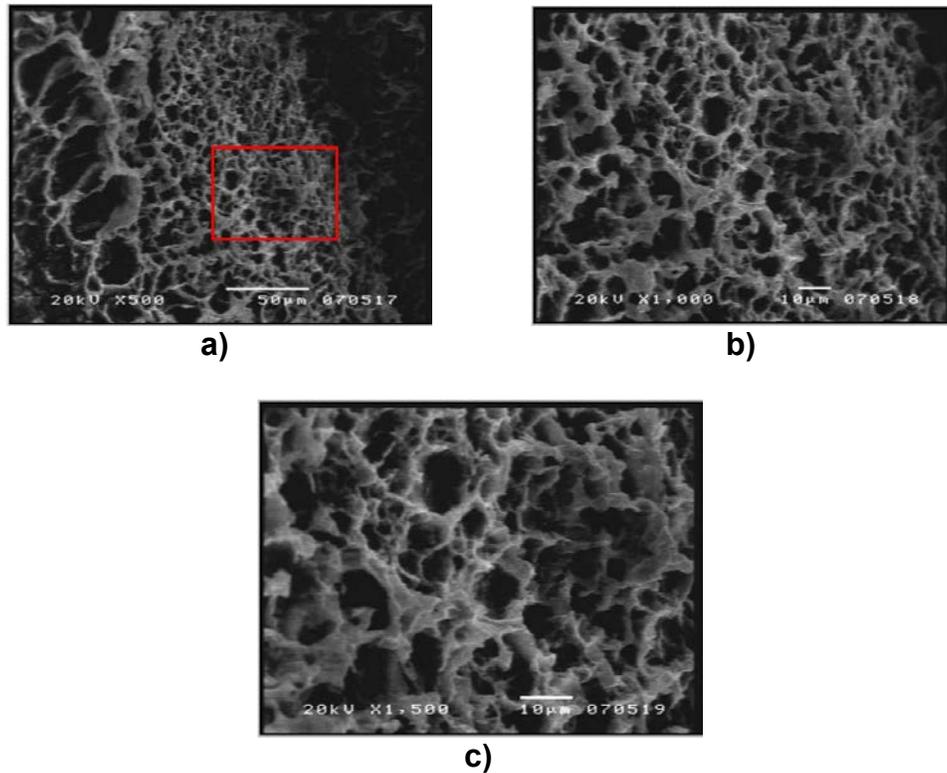


Figura 21. Vista transversal con diferentes aumentos: a) 500x, b) 1,000x y c) 1,500x de la microscopía electrónica de barrido (SEM) del hidrogel tipo peine de PAAc(gel)-g-NIPAAm con 148% de injerto.

La figura 21 presenta las fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm .

La morfología interna de los hidrogeles tipo peine es sensiblemente diferente al gel de PAAc, pues se observa una estructura reticular más homogénea y las cavidades formadas son más regulares, presumiblemente debido a las ramificaciones o cadenas laterales del PNIPAAm y a que el sistema es ahora menos hidrofílico. Las cadenas de NIPAAm se agregan en dominios específicos localizados de la primera matriz de PAAc lo que conduce a una distribución homogénea de los grupos pendientes en toda la matriz polimérica.

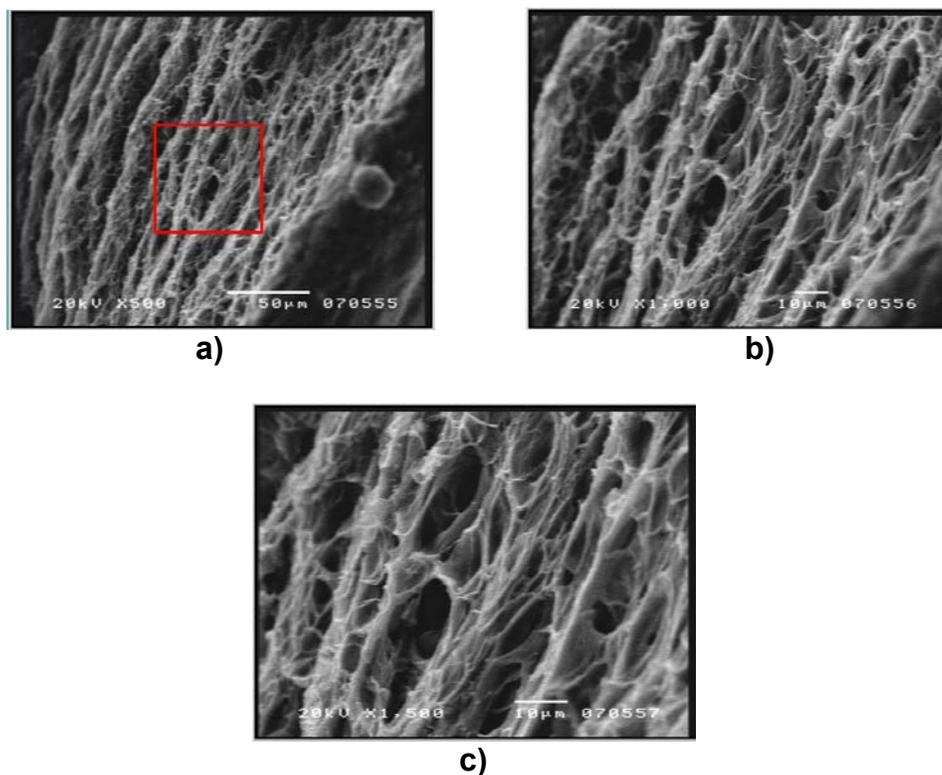


Figura 22. Vista longitudinal con diferentes aumentos: a) 500x, b) 1,000x y c) 1,500x de la microscopía electrónica de barrido (SEM) del hidrogel tipo peine de PAAc(gel)-g-AAc con 48% de injerto.

La figura 22 presenta la vista longitudinal a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM) de los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-AAc

La morfología interna de estos hidrogeles tipo peine comparadas con el gel de PAAc es diferente pues al igual que en el caso anterior se observa una estructura reticular definida; lo mismo ocurre con los poros formados en este hidrogel ya que tienen una definición mayor que en el caso de los hidrogeles de PAAc, a pesar de que las cadenas injertadas son hidrofílicas.

Por otra parte esta estructura más homogénea hace suponer que las posibles aplicaciones de este hidrogel serán mejores que las del hidrogel de PAAc ya que la estructura fibrilar y los grupos pendientes forman un adecuado balance hidrofóbico-hidrofílico ante una respuesta de pH del medio.

Junto con la vista transversal que se presenta en la figura 23, la confirmación de una mejora en las propiedades mecánicas de acuerdo a la estructura que se aprecia es posible, y a simple vista puede comprobarse por una manipulación de la muestra más firme y menos frágil, por lo que el hidrogel tipo peine tendrá un uso

más apropiado en la liberación controlada de fármacos o inmovilización de metales pesados.

A continuación se presentan la fotografías de SEM en la vista transversal de los hidrogeles tipo peine PAAC(gel)-g-NIPAAm que complementan el análisis hecho en la página anterior y que sostienen la idea de una mejora en todas las propiedades de estos hidrogeles comparados con el gel de PAAC

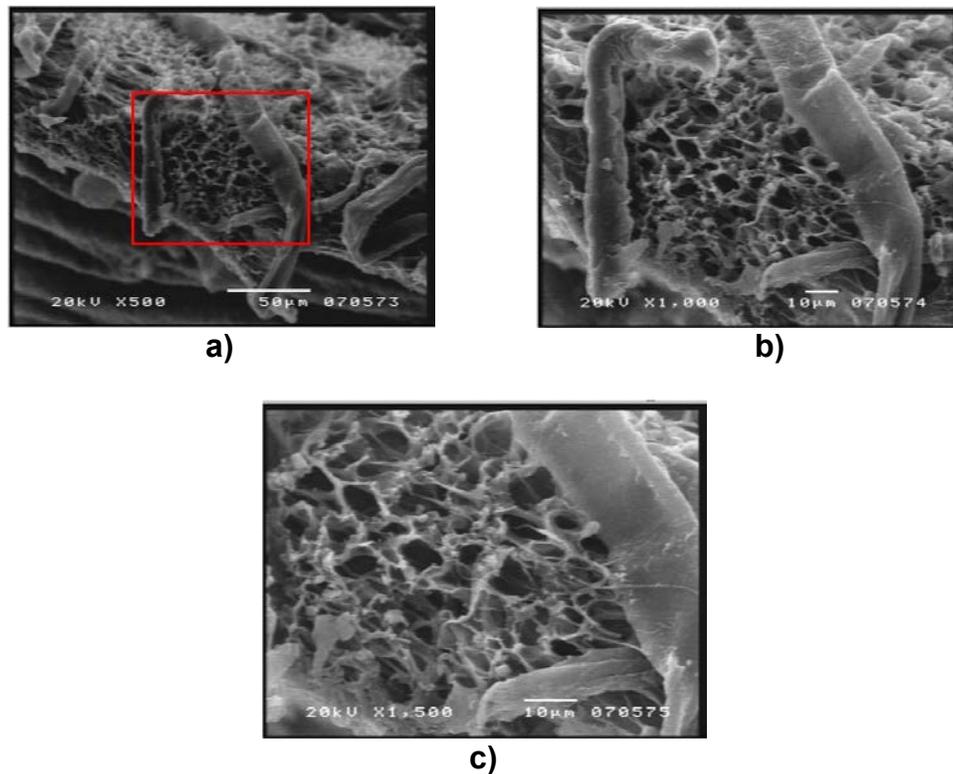


Figura 23. Vista transversal con diferentes aumentos: a) 500x, b) 1,000x y c) 1,500x de la microscopía electrónica de barrido (SEM) del hidrogel tipo peine de PAAC(gel)-g-AAc con 54% de injerto.

Finalmente, se presenta en forma de resumen, una tabla comparativa de los resultados obtenidos de los diferentes hidrogeles sintetizados.

Prueba	PAAc(gel)	PAAc(gel)-g-NIPAAm	PAAc(gel)-g-AAc
Hinchamiento Límite (Tiempo, hrs.)	48 hrs.	150 hrs.	60 hrs.
Hinchamiento límite (%)	720% en agua a T=25°C, pH=7	38% en agua a T=25°C, pH=7	600% en agua a T=25°C, pH=7
Termosensibilidad	-	1.133	-
pH sensibilidad	2.89	12.7	2.875
pH crítico	4.4 - 4.5	4.9 - 5.1	4.3
Temperatura crítica de solución más baja (LCST, °C)	-	31 – 32°C	-
Temperatura de transición vítreo (T _g , °C)	50.65°C	64°C (47% injerto) 106°C (128% injerto)	47.77

Tabla VI. Resultados característicos del gel de AAc y de los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm y PAAc(gel)-g-AAc.

6. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- En este trabajo se cumplió el objetivo planteado al inicio, pues se logró sintetizar tanto el hidrogel de PAAc que sirvió como matriz para el injerto como los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm y PAAc(gel)-g-AAc, a través del método de irradiación directo, con radiación gamma.
- No se logró disminuir la velocidad de respuesta en los hidrogeles tipo peine, probablemente habrá que reducir el tamaño de las cadenas y por lo tanto el porcentaje de injerto para aumentar el volumen libre en los hidrogeles y/o disminuir el porcentaje de reticulación del hidrogel de PAAc para tener una densidad de reticulación menor; sin embargo al disminuir ésta, sus propiedades mecánicas se verán más afectadas. Un trabajo a futuro considera la medición cuantitativa de sus propiedades mecánicas.
- De acuerdo a los resultados obtenidos durante la experimentación, las condiciones adecuadas para realizar el injerto tipo peine son las siguientes: concentración de monómero NIPAAm $< 0.5\text{M}$ en solución acuosa, ya que nos interesa tener porcentajes de injerto bajos, para no tener un sistema muy compacto que dificulte la difusión del biocompuesto a inmovilizar; una intensidad de dosis $< 6\text{ kGy/h}$ y dosis de irradiación entre 1 y 15 kGy.
- La evidencia de la formación de un sistema con propiedades diferentes está basada en los resultados obtenidos que fueron los siguientes:
 - Modificación en el valor del hinchamiento límite, pues en el gel de PAAc este valor fue de 2 días y en el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm fue de 7 días
 - El valor de pH crítico varió de 4.3 en el gel de PAAc a un valor aproximado de 5 para el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm, debido a el efecto de la NIPAAm menos hidrofílica.

- La sensibilidad al pH (relación entre el porcentaje de hinchamiento antes y después del punto crítico del pH) fue de 2.9 en el gel de PAAc, mientras que para el hidrogel tipo peine con NIPAAm injertado se incrementó considerablemente hasta un valor de 12.7.
 - Se conservó el valor de la LCST, pues se encontró alrededor de 32°C, muy similar al reportado para la NIPAAm.
 - En el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm se obtuvieron valores de la temperatura de transición vítrea diferentes. Con un porcentaje de injerto de 47% de NIPAAm se obtuvo una temperatura de 64°C y con 128% de injerto de NIPAAm una temperatura de 106°C, éste último valor más cercano a los valores encontrados para cada uno de ellos por separado.
 - Por medio de la microscopía electrónica de barrido se aprecia un cambio en la morfología respecto a la formación y definición del tamaño de poro en los hidrogeles tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm con respecto a la matriz polimérica de PAAc.
 - Por medio de la espectroscopia de infrarrojo se corroboró la existencia de los grupos funcionales del PAAc y de la NIPAAm en el espectro del hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm.
 - Los resultados de análisis elemental confirmaron también la relación molar que existe en el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-NIPAAm, siendo de 1 molécula de NIPAAm por cada 6 de PAAc, basado en el análisis de carbono e hidrógeno que se llevó a cabo, y cuyo cálculo se explica en el apartado 4.16 del desarrollo experimental en las páginas 72 y 73.
- Con respecto a los resultados obtenidos para el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc, las condiciones adecuadas para realizar un injerto tipo peine son las siguientes: concentración de monómero AAc < 1M en solución acuosa; intensidad de dosis < 6 kGy/h y dosis de irradiación entre 1 y 15 kGy.

- Los resultados obtenidos para el hidrogel tipo peine PAAc(gel)-g-AAc son muy semejantes a los que se obtuvieron para el hidrogel de PAAc ya que en este caso los grupos pendientes injertados son los mismos que la matriz de hidrogel.
 - El hinchamiento límite se incrementó de 2 a 2 días y medio.
 - El valor de pH crítico cambió de 4.5 en el hidrogel a 4.3 en el hidrogel tipo peine.
 - La sensibilidad al pH (relación entre el porcentaje de hinchamiento antes y después del punto crítico del pH) se determinó en 2.89 muy similar a la del hidrogel de PAAc.
 - La temperatura de transición vítrea no cambió con respecto al hidrogel de PAAc.
 - En cuanto a la microscopía electrónica de barrido las imágenes muestran el cambio de morfología entre la matriz del hidrogel de PAAc y el sistema tipo peine.

7. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- **Libros**

Fried, J.R. **“Polymer Science & Technology”**, Prentice Hall, PTR, 2nd Ed. U.S.A. 2003. Capítulo 1.

Stevens, M.P. **“Polymer Chemistry, an Introduction”**, Oxford University Press, 3rd Ed. U.S.A. 1999. Capítulo 1.

Pikaev, A; Woods, R. **“Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing”**, John Wiley & Sons Inc.; U.S.A. 1994. Capítulo 2.

Ivanov, V.S. **“New Concepts in Polymer Science. Radiation Chemistry of Polymers”**. VSP, Utrecht; The Netherlands, 1992. Capítulo 1.

Güven, O. **“Crosslinking and Scission in Polymers”**, Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, 1990

Stepo, R.F.T. **“Polymer Networks. Principles of their formations. Structure and Properties”**, Blackie Academic & Professional. London, UK. 1998.

Katime I., **“Química Física Macromolecular”**. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, 1994.

Chapiro, A., **“Radiation Chemistry of Polymeric Systems”**, John Wiley & Sons. USA. 1962. Capítulo IV.

- **Artículos**

Nasef M.M., Hegazy E.S.A. **“Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films”**. Prog. Polym Sci, Vol. 29, 499-561, 2004.

Bhattacharya A., Misra B.N.; **“Grafting: A versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications”**. Prog. Polym. Sci., Vol. 29, 767-814, 2004.

Hoffman A.S. **“Intelligent Polymers in Medicine and Biotechnology”**, Macromol. Symp., Vol, 98, 645-664, 1995.

Eun Seok Gil, Hudson S.M. **“Stimuli-Responsive Polymers and their bioconjugates”**, Prog. Polym. Sci., Vol. 29, 1173-1222, 2004.

Plate N.A., Shibayev, V.P. **“Structure and physical properties of “comb-like” polymers”**, Polymer Science USSR, Vol. 13, Issue 2, 466-483, 1971.

Schild H.G. **“Poly(N-Isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application”**, Prog. Polym. Sci., Vol. 17, 163-249, 1992.

Jabbari E., Nozari S. **“Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution”**, Eur. Poly. Journal, Vol. 36, 2685-2692, 2000.

Morita Y., Kaetsu I. **“Synthesis of Stimule-Sensitive Hydrogels”**, Radiat. Phys. Chem., Vol. 39, No. 6, 473-476, 1992.

Yoshida R., Uchida K., **“Comb-type Grafted Hydrogels with rapid de-swelling Response to Temperature Changes”**, Nature, Vol. 374, 240-242, 1995.

Zhang X.-Z., Wu D.-Q., Chu Ch.-Ch. **“Synthesis, Characterization and Controlled Drug Release of Thermosensitive IPN-PNIPAAm Hydrogels”**, Biomaterials, Vol. 25, 3793-3805, 2004.

Kumar A., Srivastava A., **“Smart Polymers: Physical Forms and Bioengineering Applications”**, Prog. Polym. Sci., Vol. 32, 1205-1237, 2007.

Dimitrov I., Trzebicka B., Tsvetanov C.B.; **“Thermosensitive Water-Soluble Copolymers with doubly Responsive Reversibly Interacting Entities”**, Prog. Polym. Sci., Vol. 32, 1275-1343, 2007.

Maolin Z., Hongfei H., Jilan W. **“Radiation Synthesis of a Water-Soluble Temperature Sensitive Polymer, Activated Copolymer and Applications in Immobilization of Proteins”**, Radiat. Phys. Chem., Vol. 42, 919-922, 1993.

Chen, G., Hoffman A.S., **“Graft Copolymers that exhibit Temperature-Induced Phase Transitions over a Wide Range of pH”**, Nature, Vol. 373, 49-52, 1995.

Byung Cheol Shin, Sung Soo Kim, **“Gradual Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) Gel induced by Electric Current”**, Eur. Polym. Journal, Vol. 39, 579-584, 2003.

M.K. Yoo, Y.K. Sung, C.S. Cho, **“Effect of Polyelectrolyte on the Lower Critical Solution Temperature of Poly(N-isopropylacrylamide) in the Poly(NIPAAm-co-Acrylic Acid) Hydrogel”**, Polymer, Vol. 41, 5713-5719, 2000.

Yi Min, Li Jun, Ha Hongei, “**Radiation Preparation and Application of the Linear Thermosensitive Binary Copolymers**”, Radiat. Phys. Chem., Vol. 52, 261-264, 1998.

Yi Min, Li Jun, Ha Hongei, “**Radiation Preparation of the Water-Soluble, Temperature Sensitive Polymers in Organic Solvents**”, Radiat. Phys. Chem., Vol. 46, 855-858, 1995.

Gutowska A., Sung Wan Kim, “**Squeezing Hydrogels for Controlled Oral Drug Delivery**”, J. Cont. Rel., Vol. 48, 141-148, 1997.

F. Ikkai, T. Suzuki, T. Karino, “**Microstructure of N-Isopropylacrylamide-Acrylic Acid Copolymer Gels having different spatial configurations of Weakly Charged Groups**”, Macromolecules, Vol. 40, 1140-1146, 2007.

Jie Zhang, Liang-Yin Chu, “**Dual Thermo- and pH-Sensitive Poly(N-Isopropylacrylamide-co-Acrylic Acid) Hydrogels with Rapid Response Behaviors**”, Polymer, Vol. 48, Issue 6, 1718-1728, 2007.

Yu-Yang Liu, Jian Lu, “**Preparation, Properties and Controlled Release Behaviors of pH-induced Thermosensitive Amphiphilic Gels**”, Biomaterials, Vol. 27, 4016-4024, 2006.

- **Tesis**

Palacios G.,Omar. **Funcionalización de películas de PTFE mediante el injerto binario de NIPAAm y AAc**. Tesis de Doctorado. ICN, UNAM. 2004.

Briones M., Marlenee. **Formación de redes interpenetrantes de poli(ácido acrílico) y poli(N-isopropilacrilamida), mediante radiación gamma**. Tesis de Licenciatura. ICN, UNAM. 2006.

- **Páginas Web**

<http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>

http://www.msel.nist.gov/Nanotube2/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf

<http://www.wcaslab.com/tech/tbftir.htm>

http://mmrc.caltech.edu/mmrc_html/FTIR/FTIRintro.pdf