



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO DE INJERTO CON RESPUESTA A LA  
TEMPERATURA: N,N-DIMETILACRILAMIDA Y N-ISOPROPILACRILAMIDA SOBRE  
POLIPROPILENO.**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ANGEL CONTRERAS GARCÍA



TUTOR: DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

AÑO: 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.

# Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado por medio de una beca.

La presente tesis forma parte del proyecto PAPIIT IN200208 titulado: "Síntesis y Caracterización de Copolímeros de Injerto mediante Radiación Ionizante para Uso Biotecnológico y Biomédico."

A mis padres y hermanos que siempre me han apoyado, a mis abuelas, tíos y primos que han estado conmigo durante toda mi vida.

A Adriana y Sofía que me acompañan en este proyecto de vida.

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por todo el impulso y apoyo recibido en la realización de mi maestría y superación académica.

A la Dra. Guillermina Burillo que es pieza fundamental en el desarrollo del laboratorio.

Al Sr. Salvador Ham Lizardi por el apoyo en la elaboración de material de vidrio. Al físico Francisco García y el físico Benjamín Leal por el apoyo en la irradiación de muestras.

A la Dra. Susana Castillo Rojas por la ayuda en la elaboración de la espectroscopia de infrarrojo y en la elaboración de la presentación del proyecto en los seminarios.

Al Dr. Roustam Aliev por las aportaciones para la realización de este proyecto así como en la escritura del artículo elaborado con los resultados obtenidos.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Macromoléculas del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Este trabajo se presentó en los siguientes congresos:

-Síntesis y caracterización de un novedoso copolímero de injerto con respuesta a la temperatura. Angel Contreras-García, Emilio Bucio, Guillermina Burillo, Roustam Aliev. 42 Congreso Mexicano de Química Guadalajara, Jalisco, del 24 al 25 de septiembre, 2007.

-Synthesis and characterization of binary graft copolymer of (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm. Angel Contreras-García, Emilio Bucio, Guillermina Burillo, and Roustam Aliev. International Symposium on Stimuli-Responsive Materials Hattiesburg Mississippi, October 30-31, 2007.

El trabajo fue enviado y aceptado para su publicación:

Radiation grafting of N,N'-dimethylacrylamide and N-isopropylacrylamide onto polypropylene films by two step method A. Contreras-García, G. Burillo, R. Aliev, E. Bucio. *Radiat. Phys. Chem.* Ms. Ref. No.: RPC-D-08-00023

# Índice general

<b>I</b>	<b>Resumen</b>	<b>11</b>
<b>II</b>	<b>Summary</b>	<b>13</b>
<b>1.</b>	<b>Introducción.</b>	<b>15</b>
1.1.	Polímeros inteligentes. . . . .	16
1.2.	Modificación de polímeros. . . . .	17
<b>2.</b>	<b>Objetivos</b>	<b>19</b>
<b>3.</b>	<b>Generalidades</b>	<b>20</b>
3.1.	Qué son los polímeros . . . . .	20
3.1.1.	Tacticidad . . . . .	21
3.1.2.	Copolímeros . . . . .	22
3.2.	Técnicas de injerto . . . . .	22
3.2.1.	Injertos iniciados por medios químicos . . . . .	23
3.2.2.	Polimerización y copolimerización por radicales libres . . . . .	23
3.2.3.	Polimerización y copolimerización iónica . . . . .	25
3.2.4.	Injertos iniciados por técnicas de radiación . . . . .	28
3.2.5.	Injerto por iniciación fotoquímica . . . . .	30
3.3.	La radiación <sup>[14]</sup> . . . . .	31
3.3.1.	Fuentes de radiación <sup>[15]</sup> . . . . .	32
3.3.2.	Características de la radiación . . . . .	32
3.3.3.	Transferencia Lineal de Energía (LET) . . . . .	33
3.4.	Tipos de radiación . . . . .	34
3.4.1.	Rayos $\alpha$ . . . . .	34
3.4.2.	Rayos $\beta$ . . . . .	34
3.4.3.	Rayos $\gamma$ . . . . .	35

3.4.4. Irradiación para modificar polímeros . . . . .	36
3.5. Injerto radiolítico de monómeros sobre películas poliméricas . . . . .	37
3.6. Temperatura crítica de solución inferior . . . . .	37
3.7. Matriz polimérica y monómeros . . . . .	39
3.7.1. Polipropileno (PP) . . . . .	39
3.7.2. N-isopropilacrilamida (NIPAAm) . . . . .	42
3.7.3. N,N'-dimetilacrilamida (DMAAm) . . . . .	43
3.8. Análisis térmico para caracterizar polímeros . . . . .	44
3.8.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) . . . . .	45
3.8.2. Análisis Termogravimétrico (TGA) . . . . .	45
3.9. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) . . . . .	47
3.9.1. Reflexión Total Atenuada (ATR) . . . . .	48
3.10. Métodos para determinar el valor de la LCST . . . . .	48
3.10.1. Hinchamiento . . . . .	48
3.10.2. DSC . . . . .	49
3.10.3. Angulo de contacto . . . . .	49
<b>4. Parte experimental</b>	<b>51</b>
4.1. Purificación del DMAAm. . . . .	52
4.2. Injerto de DMMAAm sobre películas de PP . . . . .	52
4.3. Purificación del NIPAAm . . . . .	52
4.4. Injerto de NIPAAm sobre películas de (PP-g-DMAAm) . . . . .	53
4.5. Caracterización . . . . .	54
4.6. Obtención de la LCST . . . . .	54
4.6.1. Tiempo límite de hinchamiento . . . . .	54
4.6.2. Determinación de la LCST mediante hinchamiento . . . . .	55
4.6.3. Determinación de la LCST mediante DSC . . . . .	55
4.6.4. Determinación de la LCST mediante ángulo de contacto . . . . .	55
4.7. Fuente de radiación . . . . .	55
<b>5. Análisis de resultados</b>	<b>57</b>
5.1. Polimerización de DMAAm sobre PP . . . . .	57
5.1.1. Mecanismo de reacción de DMMAAm sobre PP . . . . .	58
5.2. Injerto de DMAAm sobre películas de PP . . . . .	61
5.2.1. Dosis óptima. . . . .	61
5.2.2. Concentración óptima de monómero . . . . .	62
5.2.3. Tiempo óptimo de reacción . . . . .	63

5.2.4.	Temperatura óptima . . . . .	64
5.3.	Polimerización de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm . . . . .	65
5.3.1.	Mecanismo de reacción de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm . . . . .	66
5.4.	Injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm . . . . .	69
5.4.1.	Dosis óptima . . . . .	69
5.4.2.	Concentración óptima de monómero . . . . .	70
5.4.3.	Tiempo óptimo de reacción . . . . .	71
5.5.	Caracterización de los polímero obtenidos . . . . .	72
5.5.1.	Espectroscopia de FTIR-ATR . . . . .	72
5.5.2.	Calorimetría Diferencial de Barrido . . . . .	76
5.5.3.	Análisis termogravimétrico . . . . .	77
5.6.	Determinación de la LCST . . . . .	79
5.6.1.	Determinación por hinchamiento . . . . .	80
5.6.2.	Determinación de LCST por DSC . . . . .	82
5.6.3.	Determinación de LCST por ángulo contacto . . . . .	82
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>84</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>86</b>
<b>A.</b>	<b>Artículo</b>	<b>88</b>



# Índice de figuras

1.1. Diferentes tipos de respuestas de sistemas poliméricos inteligentes a estímulos ambientales. . . . .	17
1.2. Métodos de modificación de polímeros. . . . .	18
3.1. Tipos de polímeros. . . . .	21
3.2. Formas de configuraciones estereoquímicas de una cadena polimérica vinílica teniendo como sustituyentes un grupo R y un hidrógeno. . . . .	21
3.3. Representación de homopolímero y copolímeros. . . . .	22
3.4. Paso de disociación en la iniciación en la polimerización radicalaria. . . . .	23
3.5. Paso de asociación en la iniciación en la polimerización radicalaria. . . . .	24
3.6. Paso de propagación en la polimerización radicalaria. . . . .	24
3.7. Crecimiento de la cadena en la polimerización radicalaria. . . . .	24
3.8. Terminación por combinación en la polimerización radicalaria. . . . .	25
3.9. Terminación por desproporción en la polimerización radicalaria. . . . .	25
3.10. Terminación por transferencia a la cadena en la polimerización radicalaria. . . . .	25
3.11. Ejemplo de polimerización aniónica. . . . .	26
3.12. Ejemplo de polimerización catiónica. . . . .	27
3.13. Tipos de injerto por radiación. . . . .	29
3.14. Vía 1 Mecanismo de reacción de injerto catiónico iniciado en la matriz polimérica. Vía 2 Mecanismo de reacción de injerto catiónico iniciado a través del monómero. . . . .	30
3.15. Mecanismo de injerto por fotopolimerización. . . . .	31
3.16. Reacciones de captura del cobalto <sup>59</sup> . . . . .	32
3.17. Incrementos de LET en diferentes tipos de radiación. . . . .	33
3.18. Espectro electromagnético. . . . .	36

3.19. Modelo de hélice de polipropileno isotáctico a la izquierda y polipropileno sindiotáctico a la derecha. . . . .	40
3.20. Método de irradiación directa. . . . .	41
3.21. Método de preirradiación oxidativa. . . . .	42
3.22. Hidratación y deshidratación de poli(NIPAAm) por debajo y por encima de su LCST. . . . .	43
3.23. Diagrama de bloques de un equipo para DSC. . . . .	46
3.24. Diagrama de bloques de un equipo para TGA. . . . .	47
3.25. Geometría de una unidad de muestra de reflexión total atenuada (ATR). . . . .	48
3.26. Tipos de gotas en mediciones de ángulo de contacto. . . . .	50
4.1. Esquema del Gammabeam 651 PT. . . . .	56
5.1. Mecanismo de formación de peróxidos sobre PP. . . . .	58
5.2. Mecanismo de iniciación de la polimerización de DMAAm sobre PP. . . . .	59
5.3. Mecanismo de propagación de la polimerización de DMAAm sobre PP. . . . .	59
5.4. Mecanismo de terminación de la polimerización de DMAAm sobre PP. . . . .	60
5.5. % de injerto de DMAAm sobre películas de PP en función de la dosis de irradiación. . . . .	62
5.6. % de injerto de DMAAm sobre películas de PP en función de la concentración. . . . .	63
5.7. % de injerto de DMAAm sobre películas de PP en función del tiempo de reacción a 10 y 100 kGy. . . . .	64
5.8. % de injerto de DMAAm sobre películas de PP en función de la temperatura. . . . .	65
5.9. Mecanismo de formación de peróxidos sobre PP-g-DMMAm. . . . .	66
5.10. Mecanismo de iniciación de NIPAAm sobre PP-g-DMMAm. . . . .	67
5.11. Mecanismo de propagación de NIPAAm sobre PP-g-DMMAm. . . . .	67
5.12. Mecanismo de terminación de NIPAAm sobre PP-g-DMMAm. . . . .	68
5.13. % de injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm en función de la dosis de irradiación. . . . .	70
5.14. % de injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm en función de la concentración de monómero. . . . .	71

5.15. % de injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm en función del tiempo de reacción. . . . .	72
5.16. FTIR-ATR comparativo del injerto de DMMAm sobre una película de PP. . . . .	73
5.17. FTIR-ATR comparativo del injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm. . . . .	75
5.18. Termograma de DSC para el PP. . . . .	76
5.19. Termograma de DSC para el PP-g-DMAAm, 100 %. . . . .	77
5.20. Termograma de DSC para el (PP-g-DMAAm, 32 %)-g-NIPAAm, 210 %. . . . .	78
5.21. TGA para los sistemas obtenidos. . . . .	79
5.22. Comportamiento del hinchamiento en función del tiempo para injertos de: (PP-g-DMAAm, 35 %)-g-NIPAAm, 75 % (■); (PP-g-DMAAm, 56 %)-g-NIPAAm, 45 % (◆); (PP-g-DMAAm, 76 %)-g-NIPAAm, 67 % (○); PP-g-DMAAm, 100 % (▲). . . . .	80
5.23. Determinación de la LCST de (PP-g-DMAAm, 32 %)-g-NIPAAm, 210 % por medio de hinchamiento. . . . .	81
5.24. Determinación de la LCST de (PP-g-DMAAm, 32 %)-g-NIPAAm, 210 % por DSC. . . . .	82
5.25. Determinación de la LCST de (PP-g-DMAAm, 100 %)-g-NIPAAm 260 % por ángulo de contacto. . . . .	83

# Índice de cuadros

1.1. Estímulos ambientales. . . . .	16
3.1. Rangos aproximados para radiaciones de 1 MeV. . . . .	36
5.1. Asignación de las bandas más representativas de infrarrojo de polipropileno (PP). . . . .	73
5.2. Asignación de las bandas más representativas de infrarrojo de PP-g-DMAAm. . . . .	74
5.3. Asignación de las bandas más representativas de infrarrojo de (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm. . . . .	75
5.4. Comportamiento térmico de los polímeros obtenidos. . . . .	79

# Parte I

## Resumen

Actualmente se han sintetizado una gran variedad de polímeros con respuesta a un estímulo, como puede ser a la variación de pH y temperatura. En este proyecto se sintetizó un polímero de injerto binario utilizando radiación gamma como fuente de energía, el cual consiste de (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm. Las películas de polipropileno se injertaron primero con N,N'-dimetilacrilamida por el método de preirradiación oxidativa. Una vez obtenido el primer injerto (PP-g-DMAAm), se injertó el segundo monómero (N-isopropilacrilamida) también por el método de preirradiación oxidativa, con lo cual fue obtenido el injerto binario. La caracterización del polímero de injerto obtenido fue realizada con FT-IR, TGA, DSC y ángulo de contacto. También se realizaron las pruebas de hinchamiento para encontrar su tiempo límite y se estudió la sensibilidad a la temperatura. El comportamiento de este polímero tiene diversas aplicaciones en el campo biomédico.

# Parte II

## Summary

Currently there are synthesized great variety of polymers with stimuli response, as can be to the variation of pH and temperature. In this project synthesized a polymer of graft binary utilizing gamma radiation as source of energy, which consists of (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm. The films of polypropylene grafted first with the N,N'-dimethylacrylamide by the method of oxidative pre-irradiation. Once obtained the first graft (PP-g-DMAAm), grafted the second monomer (N-isopropylacrylamide) also by method of oxidative pre-irradiation, with which was obtained the graft binary. The characterization of the graft polymer obtained was carried out with FT-IR, TGA, DSC and angle of contact. They were carried out also the tests of swelling to observe its time limit and to study its sensibility to the temperature. The behavior of this polymer has diverse applications in biomedical field.



# Capítulo 1

## Introducción.

De la era de la piedra y metales, nosotros hemos llegado a la era de los polímeros y la energía nuclear. A cualquier paso que damos en nuestra vida diaria, nos cruzamos con cosas, las cuales son el fruto de la investigación en polímeros.

Las últimas tres décadas han sido testigo del surgimiento de la radiación ionizante como una poderosa fuente de energía para aplicaciones en procesos químicos. El hecho de que la radiación puede iniciar reacciones químicas o destruir microorganismos ha llevado al uso de la radiación a gran escala para varios procesos industriales.

Los procesos en los que se usa radiación ionizante tienen muchas ventajas sobre otros métodos convencionales. Para procesos de iniciación en síntesis polimérica, con la radiación no se necesitan catalizadores o aditivos para iniciar la reacción difiriendo de la iniciación química. Generalmente con la técnica de radiación, la absorción de energía por parte de un polímero inicia el proceso de radicales libres. Como no se necesitan catalizadores o aditivos, la pureza de los productos procesados se mantiene.

Los polímeros modificados pueden ser utilizados en aplicaciones biomédicas, textiles, eléctricas y tecnología de membranas<sup>[1]</sup>.

Los sistemas poliméricos de liberación de fármacos no sólo pueden ser utilizados para maximizar la actividad terapéutica mientras minimizan los efectos negativos colaterales, sino también sirven para mejorar el control tem-

poral y distribución en la terapia farmacológica.

## 1.1. Polímeros inteligentes.

Los polímeros con respuesta a un estímulo son definidos como polímeros que experimentan relativamente grandes y abruptos cambios físicos o químicos, en respuesta a pequeños cambios externos en las condiciones ambientales. Nombres que se le han dado a los polímeros con respuesta a un estímulo son: sensibles a un estímulo<sup>[2]</sup>, inteligentes<sup>[3]</sup> o sensibles ambientalmente<sup>[4]</sup>. Estos sistemas poliméricos pueden reconocer un estímulo como una señal, reaccionar a la magnitud de ésta señal y después cambiar la conformación de su cadena en respuesta directa<sup>[5]</sup>. Hay muchos diferentes tipos de estímulos para modular la respuesta de los sistemas poliméricos. Estos estímulos pueden ser clasificados como estímulos físicos o químicos<sup>[6]</sup> (Cuadro 1.1).

<b>Químicos</b>	<b>Físicos</b>	<b>Bioquímicos</b>
pH	Temperatura	Sustratos enzimáticos
Iones específicos	Fuerza iónica	Ligantes afines
Agentes químicos	Solventes	Agentes bioquímicos
	Radiación electromagnética	
	Campo eléctrico y magnético	
	Estrés mecánico	
	Radiación sónica	

Cuadro 1.1: Estímulos ambientales.

Estos polímeros pueden tomar muchas formas; pueden estar disueltos en solución acuosa, adsorbidos o injertados sobre interfaces sólido-líquido o sobre películas, o entrecruzados en forma de hidrogeles. Cuando un polímero es estimulado a un valor crítico, éste presentará una respuesta, dependiendo de la forma física en que se encuentre; los polímeros inteligentes en solución muestran un cambio repentino de turbidez como una fase separada; las superficies que adsorben o polímeros inteligentes injertados colapsarán, convirtiendo la interface de hidrofílica a hidrofóbica y los polímeros inteligentes entrecruzados en forma de hidrogel muestran un colapso en un rango muy

pequeño, en el cual liberan una gran cantidad de la solución que hincha este hidrogel (Fig. 1.1). Este fenómeno de hinchamiento es reversible cuando el estímulo es inverso. Aunque la tasa de reversibilidad a menudo es lenta cuando el polímero es redissuelto o el gel es rehinchado en medio acuoso.

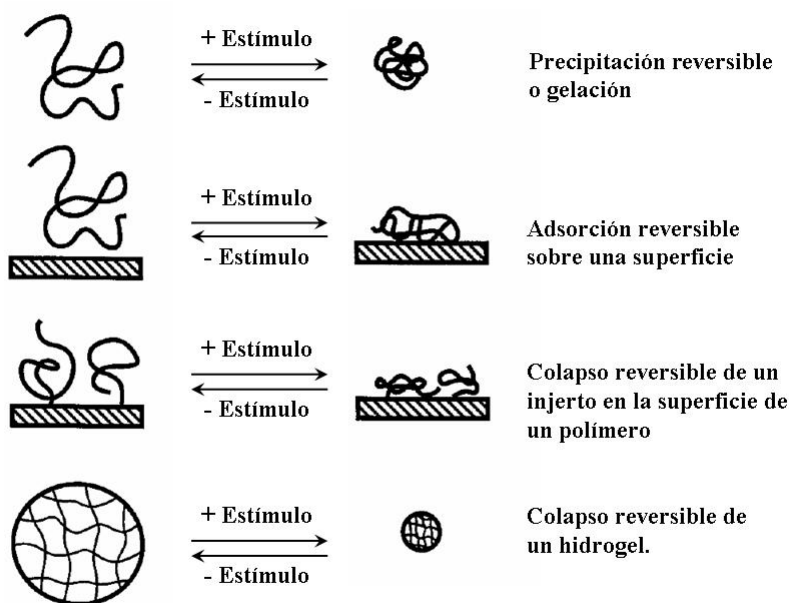


Figura 1.1: Diferentes tipos de respuestas de sistemas poliméricos inteligentes a estímulos ambientales.

## 1.2. Modificación de polímeros.

Hay muchas formas para modificar las propiedades de un polímero como mezclado, injertado y curado (Fig. 1.2). El mezclado es la combinación física de dos o más polímeros para obtener las propiedades adecuadas. El injerto es un método donde los monómeros están covalentemente enlazados, sobre la cadena polimérica, y el curado es la polimerización de una mezcla de oligómeros para formar recubrimientos los cuales se adhieren al sustrato por

fuerzas físicas. El curado da una terminación suave completando los valles de la superficie<sup>[7]</sup>.

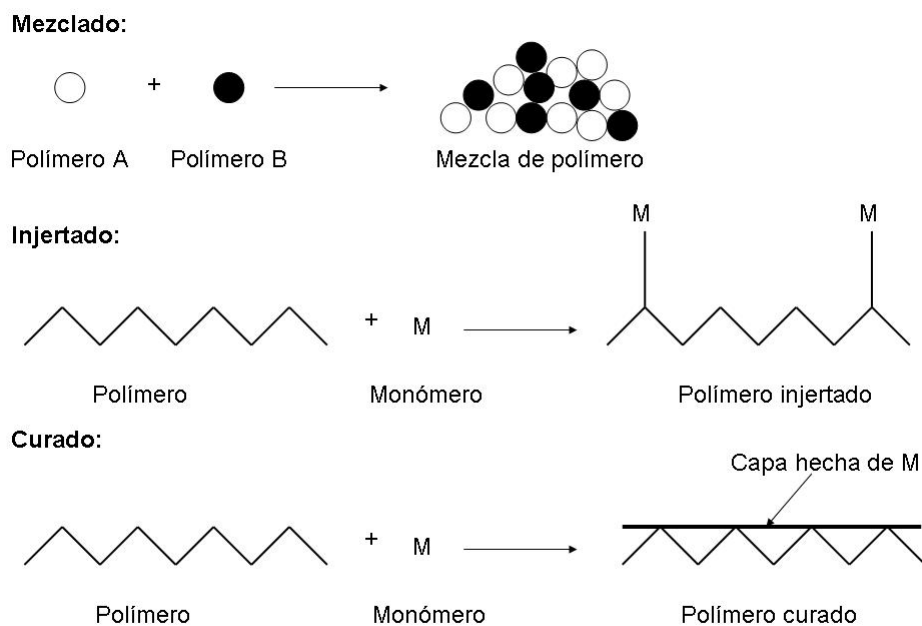


Figura 1.2: Métodos de modificación de polímeros.

En resumen los polímeros modificados vía radiaciones es una forma eficaz de obtener productos puros, que con la introducción de monómeros con propiedades adecuadas se obtienen sistemas poliméricos inteligentes que pueden ser aplicados en amplios campos de la ciencia y la industria.

# Capítulo 2

## Objetivos

Modificar una película de polipropileno (PP) con los monómeros adecuados (N-isopropilacrilamida y N,N'-dimetilacrilamida), para obtener un sistema que presente respuesta a la temperatura (LCST).

Realizar la síntesis de un copolímero de injerto binario en dos pasos utilizando radiación ionizante (rayos  $\gamma$ ) como fuente de energía. El primer paso es injertar N,N'-dimetilacrilamida (DMAAm) sobre una película de polipropileno mediante la técnica de preirradiación oxidativa. El segundo paso de injerto es la copolimerización de N-isopropilacrilamida (NIPAAm) sobre el injerto anterior usando también el método de preirradiación oxidativa.

En el primer paso de injerto, se estudiará el efecto que tiene la dosis, concentración, temperatura y tiempo de reacción y así obtener las condiciones óptimas para sintetizar injertos de DMAAm al 100%. En la segunda parte de la síntesis para obtener el (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm, también se estudiarán las mismas variables y así poder obtener polímeros injertados que presenten respuesta a la temperatura.

Definir un porcentaje de injerto tanto de la DMAAm como de la NIPAAm, sobre PP en el que la LCST del sistema no se pierda y también definir la temperatura a la cual ocurre la transición de hidrofílico-hidrofóbico, para ello existen varias técnicas como son, hinchamiento, DSC y ángulo de contacto.

# Capítulo 3

## Generalidades

### 3.1. Qué son los polímeros

Los polímeros son moléculas muy grandes (macromoléculas) que se construyen a partir de unidades pequeñas llamadas monómeros. Los arreglos de éstas unidades, los varios tipos de cadenas en que pueden ser sintetizados y las formas en que éstas cadenas pueden doblarse sobre sí mismos dan como resultado una clase de materiales que son caracterizados por muchas de sus propiedades. Algunos de estos polímeros son únicos y, debemos ver que es simplemente una consecuencia del tamaño y estructura de la cadena <sup>[8]</sup>.

El tamaño y forma de los polímeros están íntimamente relacionados con sus propiedades. La forma del polímero está también relacionada con los varios tamaños de las unidades que forman la macromolécula y varias fuerzas de enlace primarias y secundarias que están presentes dentro de la cadena y entre cadenas.

Los polímeros se pueden clasificar como lineales, ramificados y redes (Fig. 3.1). Un polímero lineal no tiene ramificaciones, solamente los grupos pendientes asociados al monómero. Los copolímeros de injerto, por otro lado son polímeros ramificados, sin embargo los polímeros ramificados no son necesariamente copolímeros de injerto. Las redes son polímeros en los que las cadenas principales están unidas por cadenas poliméricas o moléculas entrecruzantes.

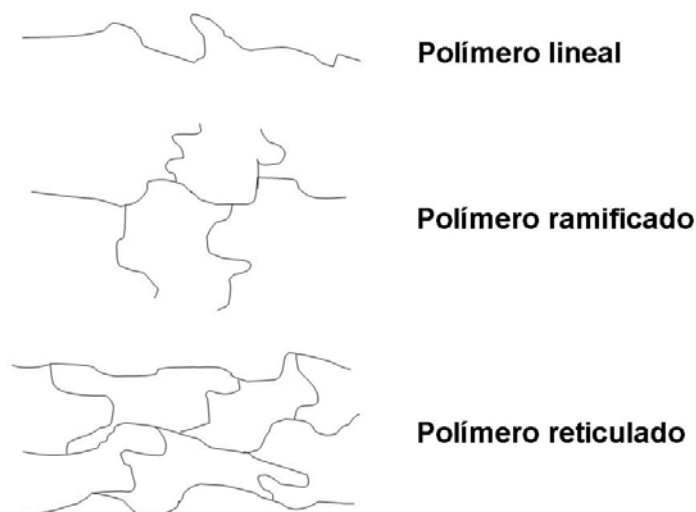


Figura 3.1: Tipos de polímeros.

### 3.1.1. Tacticidad

El arreglo espacial de los grupos sustituyentes también es importante para determinar las propiedades de un polímero. Las configuraciones estéricas posibles de un polímero vinílico asimétrico se representan cuando los grupos sustituyentes están a un solo lado de la cadena o en una conformación en zig-zag en el plano de la cadena (Fig. 3.2).

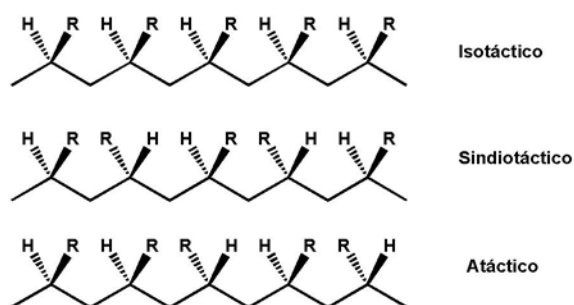


Figura 3.2: Formas de configuraciones estereoquímicas de una cadena polimérica vinílica teniendo como sustituyentes un grupo R y un hidrógeno.

En una configuración en la que todos los grupos R están al mismo lado del

plano de la cadena principal se le llama isotáctico. Si los grupos sustituyentes se alternan regularmente de cada lado del plano, se le llama sindiotáctico. Y los polímeros que no presentan ninguna regularidad son atácticos.

### 3.1.2. Copolímeros

Un polímero preparado con un solo monómero es llamado *homopolímero*. Si dos monómeros son empleados, el producto es un *copolímero*. A los copolímeros en los que las unidades monoméricas están distribuidas aleatoriamente se les llama *copolímeros al azar*, en orden alternado se llaman *copolímero alternado* y ordenados en bloques se les llama *copolímero en bloque*. Un *copolímero de injerto* consiste de una cadena principal de un polímero ramificado con otro (Fig. 3.3)<sup>[9]</sup>.

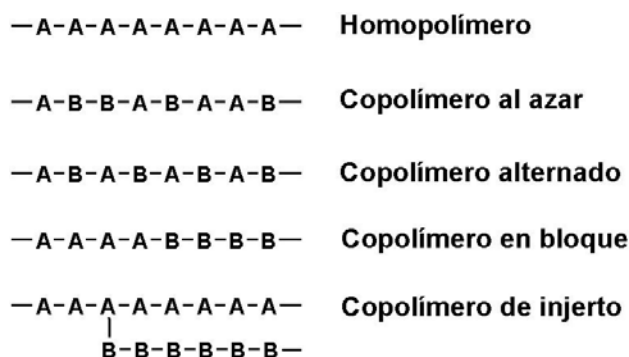


Figura 3.3: Representación de homopolímero y copolímeros.

## 3.2. Técnicas de injerto

Se han realizado muchas técnicas de injerto para copolimerizar diferentes tipos de monómeros sobre cadenas poliméricas. Estas técnicas son: químicas, radiación, fotoquímica, inducidas con plasma e injerto enzimático.



### 3.2.1. Injertos iniciados por medios químicos

Este tipo de injertos se puede llevar a cabo por dos vías principalmente, iónico y radicales libres. En los procesos químicos, la función del iniciador es muy importante para determinar el mecanismo de injerto. Además del mecanismo general de radicales libres, el injerto en disolución y la polimerización radical por transferencia de átomos, son también técnicas interesantes para llevar a cabo el injerto.

Las polimerizaciones por crecimiento de cadena requieren la presencia de una molécula iniciador que se une a una molécula de monómero para comenzar la polimerización. Las especies iniciadores puede ser un radical, anión o catión. Las polimerizaciones radicalarias, aniónicas y catiónicas por crecimiento de cadena se llevan a cabo por tres pasos en común: iniciación, propagación y terminación. La polimerización de un monómero en particular puede ocurrir por uno o mas mecanismos dependiendo, en parte, de la naturaleza de los grupos sustituyentes.

### 3.2.2. Polimerización y copolimerización por radicales libres

Una polimerización por radicales libres tiene tres pasos principales:

**Iniciación.** El paso de iniciación en la polimerización radicalaria consiste de dos pasos, una disociación del iniciador para formar dos especies radicalarias (Fig. 3.4), seguido por la adición de una molécula de monómero al radical del iniciador (paso de asociación) (Fig. 3.5).

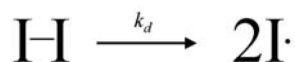


Figura 3.4: Paso de disociación en la iniciación en la polimerización radicalaria.

Dos de los iniciadores de radicales libres mas utilizados y que tienen una alta eficiencia en reacciones de injerto son el peróxido de benzoilo (BPO) y

el azoisobutironitrilo (AIBN)<sup>[10]</sup> [11].

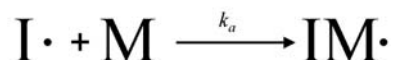


Figura 3.5: Paso de asociación en la iniciación en la polimerización radicalaria.

**Propagación.** En el siguiente paso, llamado propagación, unidades de monómero son adicionadas al monómero ya iniciado que presenta un radical (Fig. 3.6). Monómeros adicionales son adicionados secuencialmente durante los pasos de propagación posteriores (Fig. 3.7).

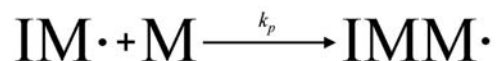


Figura 3.6: Paso de propagación en la polimerización radicalaria.

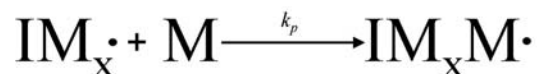


Figura 3.7: Crecimiento de la cadena en la polimerización radicalaria.

**Terminación.** La propagación continuará hasta que ocurra algún proceso de terminación. Un mecanismo de terminación puede ocurrir cuando en dos cadenas radicalarias de grados de polimerización arbitrarios  $x$  y  $z$  se encuentran sus radicales libres finales. Este tipo de terminación ocurre por combinación, dando una sola cadena de grado de polimerización  $x + z$  y por la formación de un enlace covalente entre las dos cadenas radicalarias combinadas (Fig. 3.8).

La terminación también puede ocurrir por una reacción de desproporción para obtener dos cadenas terminadas. En este caso, una de las cadenas terminadas tendrá una insaturación, mientras que la otra cadena terminada estará



Figura 3.8: Terminación por combinación en la polimerización radicalaria.

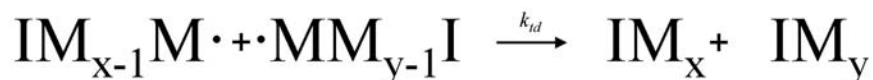


Figura 3.9: Terminación por desproporción en la polimerización radicalaria.

en su parte final totalmente saturada (Fig. 3.9).

En adición a las terminaciones antes mencionadas, otro tipo de mecanismo de terminación es por transferencia de cadena, abstrayendo un hidrógeno de un iniciador, monómero, polímero o molécula de solvente (Fig. 3.10).

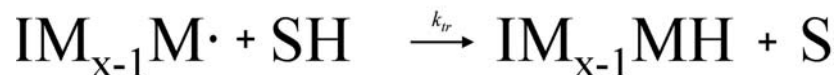


Figura 3.10: Terminación por transferencia a la cadena en la polimerización radicalaria.

En la polimerización vía radicales libres el paso de propagación es muy rápido y por lo tanto se forman moléculas de muy alto peso molecular en menos de un segundo.

### 3.2.3. Polimerización y copolimerización iónica

Las polimerizaciones iónicas siguen los mismos pasos básicos que la polimerización radicalaria. (iniciación, propagación y terminación); sin embargo hay algunas diferencias importantes. Un carbanión o un carbocatión puede ser formado en el paso de iniciación. La polimerización de un monómero vinílico con un grupo electroatractor se llevará a cabo por un mecanismo aniónico, mientras que los monómeros con un grupo electrodonador polimerizarán por un mecanismo catiónico.

### Polimerización aniónica

El iniciador en una polimerización aniónica puede ser un nucleófilo muy fuerte. Durante el proceso de iniciación, la adición del nucleófilo al doble enlace del monómero vinílico producirá un carbanión asociado con el catión (contranión). La cadena se propaga al adicionarse monómeros adicionales entre el carbanión y el contranión.

Si los reactivos iniciales están puros y si el reactor donde se lleva a cabo la polimerización es purgado de todo el oxígeno y las trazas de agua, la propagación puede llevarse a cabo indefinidamente o hasta que todo el monómero es consumido. Por ésta razón, la polimerización aniónica es llamada polimerización viviente. La terminación ocurre por la adición deliberada de oxígeno, dióxido de carbono, metanol o agua (Fig. 3.11).

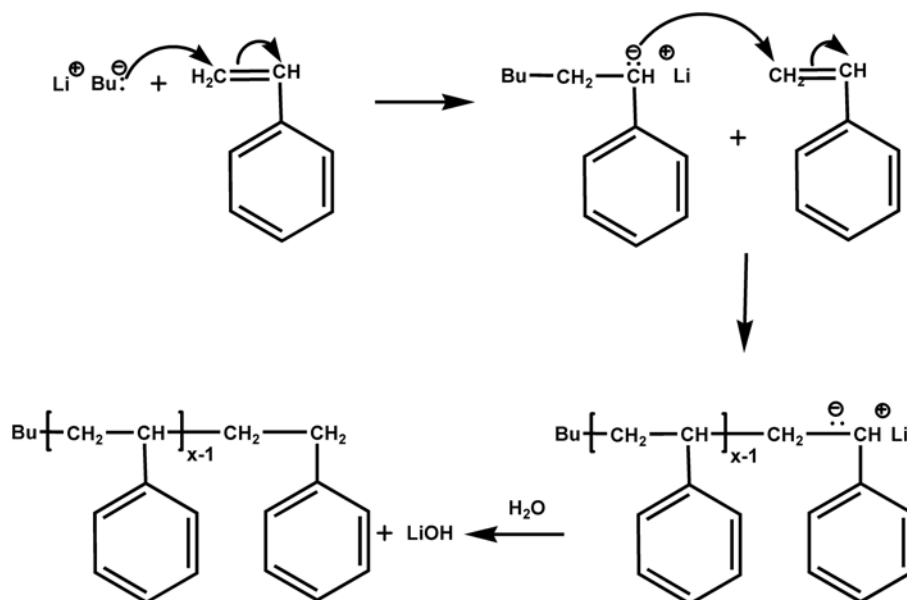


Figura 3.11: Ejemplo de polimerización aniónica.

### Polimerización catiónica

A diferencia de las polimerizaciones de radicales libres y aniónicas, las iniciaciones en las polimerizaciones catiónicas emplean un catalizador que es

regenerado al finalizar la polimerización y no se queda unido a la cadena polimérica finalizada. Cualquier ácido de Lewis fuerte puede ser usado como catalizador. En algunos casos, por ejemplo cuando se utiliza  $\text{BF}_3$ , es necesario un co-catalizador que puede ser agua como fuente de protones. La adición del electrófilo en el doble enlace forma un ión carbonio que está asociado con una especie cargada negativamente. El ión carbonio entonces, puede adicionarse a el doble enlace de otra molécula de monómero durante la propagación. La terminación en éste tipo de polimerización usualmente ocurre por transferencia de cadena a un monómero, polímero, solvente o contraión (Fig. 3.12).

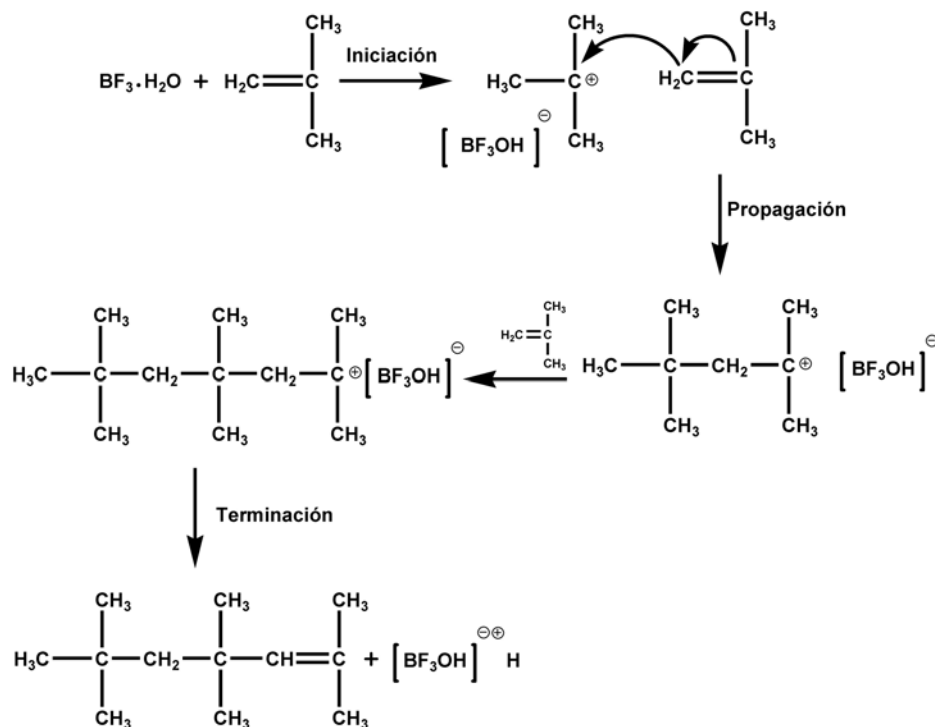


Figura 3.12: Ejemplo de polimerización catiónica.

### Injertos a través de polimerización viviente

Un polímero viviente es el que conserva la posibilidad de propagación por un tiempo prolongado y el crecimiento permite un tamaño grande de la macromolécula mientras el grado de terminación o transferencia de cadena es

insignificante. Las polimerizaciones por radicales libres combinan características de las polimerizaciones convencionales de radicales libres e iónicas. Las polimerizaciones por radicales libres convencionales requieren de una continua iniciación, con una terminación de los radicales de la cadena en crecimiento por reacciones de combinación o desproporción, dando como resultado polímeros sin reactividad (muertos) con varios grados de polimerización y una amplia distribución de pesos moleculares. Con la polimerización viviente se obtienen pesos moleculares regulados y bajas polidispersidades [12].

La polimerización viviente por radicales libres ha sido ampliamente investigada usando diferentes iniciadores, llamados inferenciadores (palabra derivada de agente terminador iniciador-transferencia).

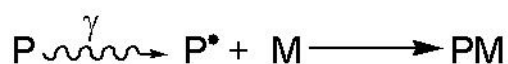
### 3.2.4. Injertos iniciados por técnicas de radiación

#### Injertos por radicales libres

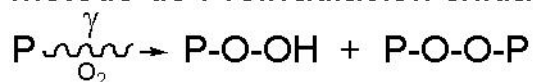
Al irradiar macromoléculas se producen fisiones homolíticas y entonces se forman radicales en el polímero. En las técnicas de irradiación la presencia de un iniciador no es necesaria. El medio es muy importante en este caso, por ejemplo si se lleva a cabo en presencia de aire, pueden formarse peróxidos en el polímero. El tiempo de vida de los radicales libres depende de la naturaleza de la matriz polimérica. Existen tres métodos para injertar usando radiación: preirradiación, preirradiación oxidativa y método de irradiación directo. En la técnica de preirradiación, la matriz polimérica es irradiada al vacío o en presencia de un gas inerte para formar radicales libres. Al polímero irradiado se le adiciona el monómero, en estado líquido, vapor o como una solución en un disolvente adecuado para obtener el injerto. En el método de preirradiación oxidativa la matriz polimérica se somete a radiación de alta energía en presencia de oxígeno o aire para formar hidroperóxidos y alquilperóxidos, dependiendo de la naturaleza de la matriz polimérica y las condiciones de irradiación. Los productos tipo peróxido estables son tratados con el monómero a altas temperaturas para descomponer los grupos peróxido e hidroperóxido a radicales peroxi, los cuales iniciarán el injerto. La ventaja de ésta técnica es que los productos peroxi intermediarios pueden ser almacenados por largos periodos de tiempo antes de llevar a cabo el injerto. En el método directo de injerto, la matriz polimérica y el monómero son irradiados

dos al mismo tiempo en un mismo recipiente formando los radicales libres y a continuación adicionándose el monómero. Dado que los monómeros no se exponen a la radiación en los métodos de preirradiación, se tiene la ventaja de tener una baja formación de homopolímero mientras que en el método directo se favorece la formación de homopolímero. Sin embargo una desventaja del método de preirradiación, es la ruptura de las cadenas de la matriz polimérica debido a la irradiación directa, lo cual puede llevar a la formación de copolímero en bloque (Fig. 3.13).

#### Método de Preirradiación



#### Método de Preirradiación oxidativa



#### Método directo

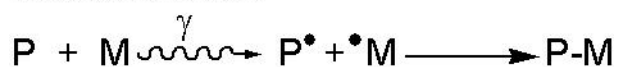


Figura 3.13: Tipos de injerto por radiación.

### Injertos por medios iónicos

Los injertos por radiación pueden llevarse a cabo a través de procedimientos iónicos, con los iones formados con la alta energía de la radiación. Los injertos iónicos pueden ser de dos diferentes tipos: catiónico o aniónico. El polímero es irradiado para formar el ión polimérico y después reacciona con el monómero para formar el copolímero de injerto. Una ventaja del injerto iónico es su alta tasa de reacción. Entonces, dosis de irradiación bajas son suficientes para llegar al injerto deseado. El injerto catiónico puede llevarse a cabo por dos mecanismos diferentes, uno iniciado en la matriz polimérica y

otro que se lleva a cabo a través de un radical catión, el cuál forma un dímero. La localización de la carga en el dímero se produce de tal forma que el catión radical del dímero reacciona con el radical producido por la irradiación del polímero. Mecanismos análogos se llevan a cabo cuando un anión actúa como iniciador en el caso del injerto aniónico (Fig. 3.14).

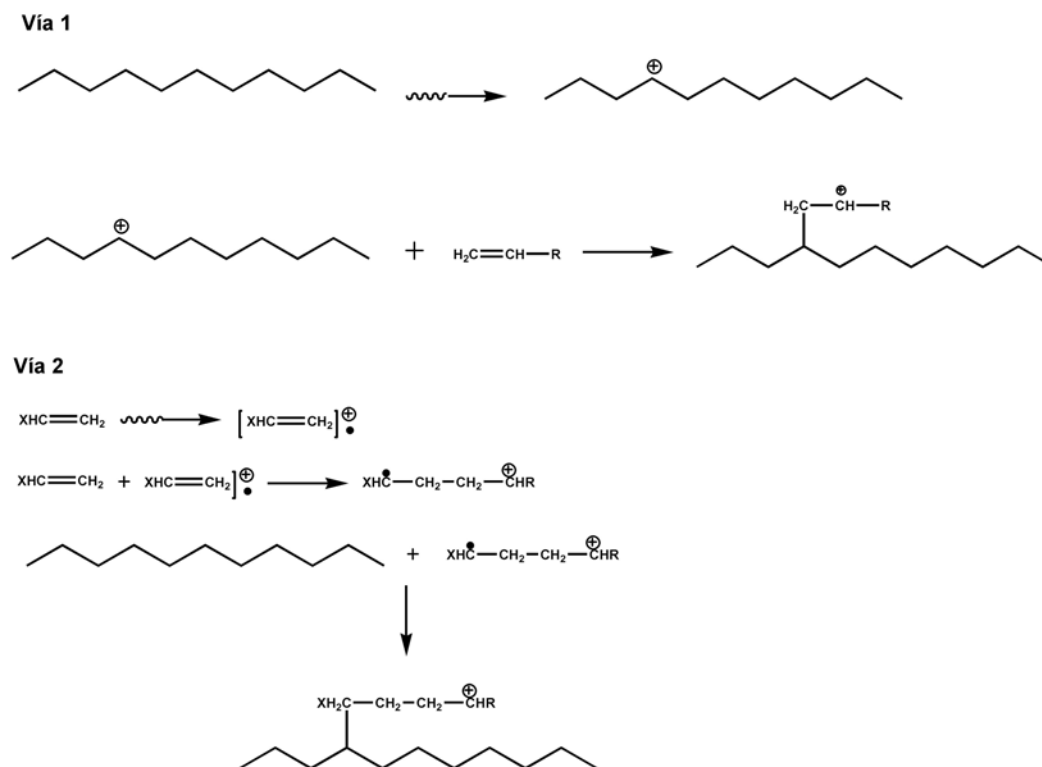


Figura 3.14: Vía 1 Mecanismo de reacción de injerto catiónico iniciado en la matriz polimérica. Vía 2 Mecanismo de reacción de injerto catiónico iniciado a través del monómero.

### 3.2.5. Injerto por iniciación fotoquímica

Cuando un grupo cromóforo en una macromolécula absorbe luz, llega a su estado de excitación, éste grupo se puede disociar en radicales internos, comenzando el proceso de injerto. Si la absorción de luz no promueve la formación de radicales libres a través de la ruptura de enlace, éste proceso



puede ser inducido por la adición de fotosensibilizadores. Los procesos de injerto por técnicas fotoquímicas se llevan a cabo a través de dos vías: con o sin sensibilizador<sup>[13]</sup>. En el mecanismo sin sensibilizador se observa la generación de radicales libres en la cadena principal, los cuales reaccionan con los radicales libres del monómero para formar el copolímero de injerto. Por otra parte, en el mecanismo con sensibilizador, los sensibilizadores forman radicales libres, los cuales se someten a difusión para que sustraigan átomos de hidrógeno de la base polimérica, produciendo sitios de radicales libres necesarios para el injerto (Fig. 3.15).

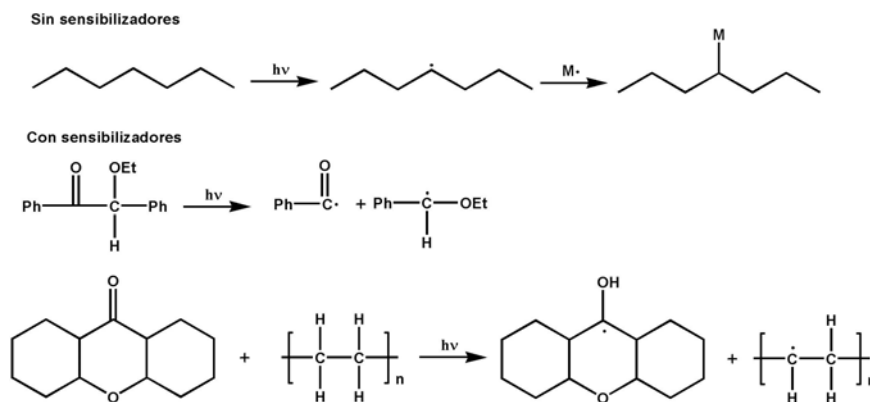


Figura 3.15: Mecanismo de injerto por fotopolimerización.

### 3.3. La radiación<sup>[14]</sup>

Las radiaciones ionizantes de alta energía usadas para iniciar reacciones químicas incluyen radiación de radiosótopos naturales y artificiales ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ), rayos-X y haces de partículas cargadas, éstas últimas incluyen haces de electrones y haces de partículas cargadas positivamente. De éstos, la radiación  $\gamma$  y los haces de electrones son los más empleados en aplicaciones con procesos de radiación.

### 3.3.1. Fuentes de radiación<sup>[15]</sup>

Las fuentes de radiación de alta energía pueden estar divididas en tres grupos: isótopos radioactivos naturales y artificiales, aceleradores de partículas y reactores nucleares. El primer grupo consiste de las fuentes de radiación clásicas: radio, radón y algunos radioisótopos artificiales como cobalto-60, cesio-137 y estroncio-90/itrio-90. El segundo grupo incluye generadores de rayos-X, aceleradores de electrones de varios tipos, aceleradores como el Van der Graaff y ciclotrones usados para generar haces de iones positivos. Los reactores nucleares se usan también como fuentes de radiación.

El isótopo más frecuentemente utilizado como fuente de radiación es el cobalto-60 ( $\text{Co}^{60}$ ). Este radioisótopo presenta ventajas en sus propiedades como son: disponibilidad, rayos  $\gamma$  de alta energía y una vida media de 5.27 años. La reacción que se utiliza para la formación de  $\text{Co}^{60}$  es la captura de neutrones del  $\text{Co}^{59}$ . Dos reacciones de captura se llevan a cabo (Fig. 3.16).

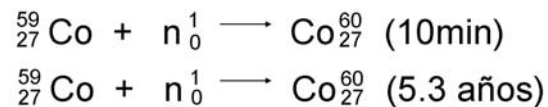


Figura 3.16: Reacciones de captura del cobalto<sup>59</sup>.

### 3.3.2. Características de la radiacion

La radiación utilizada en aplicaciones particulares es determinada por la naturaleza y tamaño de los objetos a ser irradiados, así como la penetración necesaria, dado que los diferentes tipos de radiación dan diferentes perfiles de profundidad-dosis. Por ejemplo, sistemas en fase gas pueden ser irradiados uniforme y eficientemente con electrones, mientras que la irradiación uniforme de muestras sólidas y líquidas generalmente requieren de formas de radiación más penetrante como la  $\gamma$  y X. La radiación menos penetrante es utilizada si la reacción se reduce a capas superficiales de una muestra sólida.

### 3.3.3. Transferencia Lineal de Energía (LET)

Todos los tipos de energía ionizante de alta energía producen cambios similares en el material irradiado, aunque las proporciones relativas de los productos formados puede variar. Uno de los factores responsables de las diferencias observadas se conoce como LET (por sus siglas en inglés) de la radiación. En algún punto del proceso de absorción, toda la radiación ionizante transfiere su energía al material a ser irradiado vía movimientos rápidos de las partículas cargadas, lo cual ioniza y excita moléculas cercanas al paso del haz a través del material. Las partículas cargadas pueden representar la radiación primaria, como en el caso de la radiación de electrones e iones positivos, electrones secundarios en el caso de la radiación X y  $\gamma$ . La relación (lineal) a la cual la energía se pierde por las partículas representa una parte importante en los cambios químicos siguientes, dado que la pérdida de energía rápida produce una trayectoria de partícula con una densidad alta de especies ionizadas y excitadas mientras que para razones bajas da una trayectoria en la cual las moléculas iónicas y excitadas están más separadas. La relación lineal por la cual una partícula pierde energía se conoce como transferencia lineal de energía (LET) de la radiación, generalmente reportada en unidades de  $\text{keV}/\mu\text{m}$ .

La penetración de los tipos de radiación es inversamente proporcional a su LET, teniendo las partículas pesadas las LET más altas (Fig. 3.17).

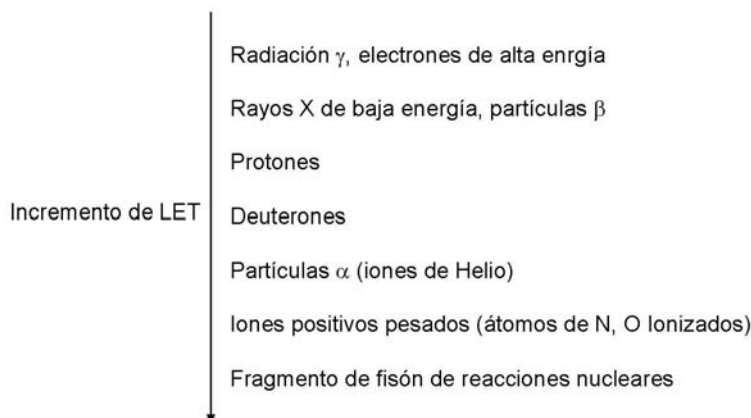


Figura 3.17: Incrementos de LET en diferentes tipos de radiación.

## 3.4. Tipos de radiación

Los principales tipos de radiación ionizante que han sido utilizados para iniciar reacciones químicas son: rayos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y neutrones.

### 3.4.1. Rayos $\alpha$

Las partículas o rayos alfa consisten en átomos de helio que han perdido ambos electrones y tienen una doble carga positiva  $\text{He}^{2+}$ . Estas partículas son emitidas por ciertos núcleos radioactivos y constituyen uno de los primeros tipos de radiación que se han estudiado. La energía a la cual éstas partículas son emitidas depende de la especie radioactiva y con rangos superiores a los 10 MeV. 1 MeV es la energía cinética aplicada a un electrón u otra partícula cargada libre cuando esta es acelerada a través de una diferencia de potencial de un millón de volts. Cuando las partículas  $\alpha$ , pasan a través de la materia pierden energía principalmente por la interacción con los electrones; esto da como resultado la disociación de moléculas o la excitación e ionización de átomos y moléculas. La ionización es el efecto mas fácilmente medido y mas frecuentemente usado para la detección de partículas  $\alpha$ . Dado que las partículas  $\alpha$  viajan a corta distancia en la materia antes de reducir su energía térmica, es posible conocer el número de partículas  $\alpha$  conociendo el gasto de energía total en la cámara de ionización permitiéndolo la medida de la ionización total por partícula.

### 3.4.2. Rayos $\beta$

Los rayos  $\beta$  son electrones rápidos emitidos por sustancias radioactivas que tienen masa despreciable. Los positrones también pueden ser emitidos en reacciones de decaimiento radioactivo. Estas últimas partículas son algunas veces llamadas  $\beta$ -plus. En contraste a las partículas  $\alpha$ , en las partículas  $\beta$  de un isótopo particular no todas son emitidas con la misma energía, pero con energías en un rango que va de cero hasta una valor máximo  $E_\beta$  característico de cada elemento.

Las interacciones de las partículas  $\beta$  con la materia es similar a las partículas  $\alpha$  en algunos casos. Los procesos de pérdida de energía son cualitativa-

mente idéntico en ambos. La energía perdida promedio por cada par de iones formada es similar para partículas  $\beta$  como para partículas  $\alpha$ . Sin embargo hay muchas diferencias entre los dos tipos de interacciones de los dos tipos de partículas  $\beta$  y  $\alpha$  con la materia. Para una energía dada, la velocidad de un electrón es mas grande que la de una partícula  $\alpha$  y la ionización específica es menor para los electrones.

Dado que un electrón puede perder mucha energía en una simple colisión, se desvía mucho más que una partícula  $\alpha$ . Cuando un haz de electrones homogéneo pasa a través de la materia, las desviaciones de éstos se incrementan por el barrido de electrones en diferentes direcciones, lo cual produce diferentes longitudes en los caminos para los electrones que viajan en un mismo grosor de absorbedor.

### 3.4.3. Rayos $\gamma$

Los rayos X y  $\gamma$  son tipos de radiación electromagnética que se diferencian sólo en la manera en que son producidos. Los rayos  $\gamma$  son producidos por reacciones nucleares, mientras que los rayos X son producidos por la excitación o transiciones de electrones en orbitales o por la desaceleración de electrones. Un fotón de ambos tipos de radiación tiene energía igual a:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $\lambda$  y  $\nu$  son la longitud de onda y la frecuencia de la radiación. Las longitudes de onda para éste rango de radiación van de  $3 \times 10^{-9}$  a  $3 \times 10^{-14}$  cm, correspondiendo a energías de 40 keV a 4 MeV (Fig. 3.18).

Mientras las partículas  $\alpha$  y  $\beta$  pierden energía gradualmente a través de una serie de pequeñas pérdidas de energía, cada fotón  $\gamma$  pierde una gran parte de su energía con una simple interacción. Entonces mientras las partículas monoenergéticas  $\alpha$  y  $\beta$  decaen con absorbedores delgados, algunos de los fotones  $\gamma$  incidentes son absorbidos completamente y el resto son transmitidos con su cantidad de energía inicial. La penetración de los rayos  $\gamma$  es mayor

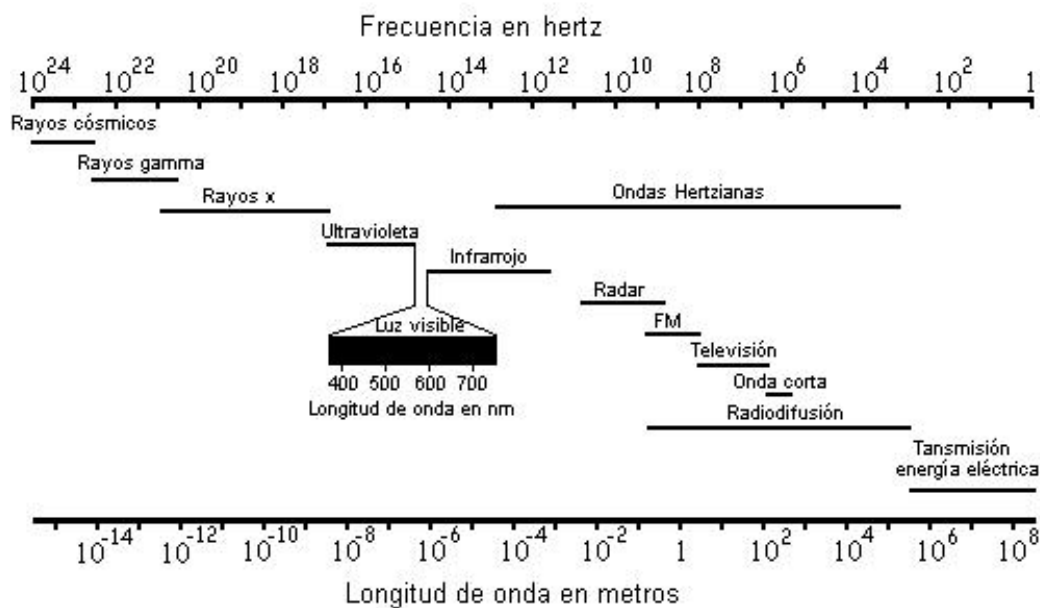


Figura 3.18: Espectro electromagnético.

que la penetración de los rayos  $\alpha$  y  $\beta$  debido a que no son partículas y la interacción con la materia es menos probable (Cuadro 3.1).

Tipos de radiación	Rango variable	Penetración	
		En agua (cm)	En aire (cm)
$\beta$ o electrón	Rango	0.5	400
$\alpha$	Rango	0.0005	0.2
rayos $\gamma$ o x	Capa hemireductora	10	7000

Cuadro 3.1: Rangos aproximados para radiaciones de 1 MeV.

### 3.4.4. Irradiación para modificar polímeros

La mayoría de las reacciones que se producen cuando un polímero es irradiado son a través de radicales libres. Cuando los radicales libres son formados y distribuidos sobre el sistema irradiado, las reacciones para la formación

del injerto es independiente de la fuente de los radicales. Este método para producción de radicales libres compite con otros: iniciación térmica, química o fotoquímica por mencionar algunos. Las alternativas son generalmente menos caras que por radiación y pueden ser más específicas, dando sólo uno o dos diferentes radicales intermediarios, donde la radiación produce un gran número de radicales diferentes. Por otro lado con la radiación se obtienen productos puros, ya que no necesita de catalizadores. Las reacciones por radiación pueden ser llevadas a cabo a bajas temperaturas teniendo menos daño térmico sobre el sistema. La intensidad de radiación puede ser controlada y la radiación  $\gamma$  tiene un poder de penetración mayor que reacciones inducidas por luz UV. Se obtienen productos más uniformes y pueden ser utilizados recipientes que no son transparentes para la luz UV.

### 3.5. Injerto radiolítico de monómeros sobre películas poliméricas

Una de las razones por las cuales los copolímeros de injerto son de interés para la química de polímeros es que una película o fibra puede ser injertada superficialmente con ramificaciones de otro monómero para incrementar la hidrofiliidad o hidrofobicidad de la superficie, capacidad de pintarse, resistencia a los solventes, resistencia a la luz, etc. Frecuentemente el injerto de un monómero sobre la superficie de un polímero, o dentro del polímero a cierta profundidad, produce cambios significantes en las propiedades físicas del polímero. La síntesis de copolímeros de injerto se basa en la producción de sitios activos en la cadena principal del polímero original. Las unidades de monómero se adicionan sucesivamente a cada sitio activo, produciendo cadenas largas del monómero injertado por medio de un mecanismo vía radicales libres.

### 3.6. Temperatura crítica de solución inferior

Dentro de los polímeros inteligentes, existen los que tienen respuesta a la temperatura, dentro de éste tipo de estímulo la respuesta más importante es la que se observa en la temperatura crítica de solución inferior (LCST por sus siglas en inglés). La mayoría de las macromoléculas sintéticas se vuelven

más solubles cuando son calentadas, pero algunos polímeros solubles en agua se separan de la solución cuando son calentados. Esta inusual propiedad, llamada solubilidad inversa dependiente de la temperatura es característica de polímeros, los cuales se disuelven cuando son enfriados, y se separan de su fase cuando son calentados por encima de una temperatura de transición de fase, mejor conocida como temperatura crítica de solución inferior (LCST). Esta temperatura corresponde a la región en un diagrama de fase donde la contribución entálpica del agua enlazada a la cadena polimérica por puentes de hidrógeno se vuelve menor que la entropía ganada por el sistema en total. La LCST depende en gran medida de la capacidad de formar puentes de hidrógeno de las unidades de monómero. Una simple explicación es que la entalpía de disolución  $\Delta H$ , debido a los puentes de hidrógeno de los sitios básicos en el polímero con el solvente favorece la disolución. En contraste, la organización entrópica  $\Delta S$  del solvente requerida para lograr la formación de éstos puentes de hidrógeno es desfavorable. Dado que la energía libre de solución es igual a  $\Delta H - T\Delta S$ , ésta puede cambiar de un valor negativo (favorable) a un valor positivo (desfavorable) cuando se incrementa la temperatura. Entonces, los polímeros que se sabe, muestran una LCST tienen interacciones muy fuertes con solventes como el agua. Cuando se sintetizan polímeros, algunos son más versátiles que sus contrapartes biológicas ya que éstos polímeros sintéticos frecuentemente se redisuelven cuando son enfriados (las proteínas usualmente se desnaturalizan). Además la temperatura, a la cual ocurre la separación de fases de un polímero sintético de la solución, puede ser cambiada por modificaciones en la estructura del polímero. Los polímeros sensibles a la temperatura experimentan cambios conformacionales o de fase en respuesta a pequeñas variaciones de temperatura. Hay un balance de energía libre bastante delicado que implica interacciones hidrofóbicas, hidrofílicas y puentes de hidrógeno, lo cual determina la solubilidad de la LCST de polímeros en agua<sup>[16]</sup>.

La LCST es un comportamiento que presentan las macromoléculas lineales y polímeros entrecruzados hinchados en solución y que tienen un gran potencial para aplicaciones. En sistemas acuosos, los cuales son los más interesantes para aplicaciones, la LCST se localiza experimentalmente, a temperaturas específicas por sólo un pequeño número de polímeros, de los cuales la poli N-isopropilacrilamida (PNIPAAm) ha sido la más estudiada.



## 3.7. Matriz polimérica y monómeros

### 3.7.1. Polipropileno (PP)

Pertenece al grupo de las poliolefinas y es utilizado en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen empaques para alimentos, tejidos, equipo de laboratorio, componentes automotrices y películas transparentes. Tiene gran resistencia contra diversos solventes químicos, así como contra ácidos y bases.

El polipropileno ha sido uno de los plásticos con mayor crecimiento en los últimos años y se prevé que su consumo continúe creciendo más que el de los otros polímeros termoplásticos (PE, PS, PVC, PET). En 2005 la producción y el consumo de PP en la Unión Europea fueron de 9 y 8 millones de toneladas respectivamente, un volumen sólo inferior al del PE.

El polipropileno experimenta entrecruzamiento y rupturas de cadena cuando es irradiado, la cantidad relativa de los dos procesos depende del grado de cristalinidad. Por otro lado el polipropileno estereoregular se entrecruza menos que el polietileno, incluso cuando se agrega algún agente entrecruzante.

El descubrimiento para sintetizar polímeros estereoregulares fue hecho por Natta y colaboradores en 1954. La determinación por rayos-X permitió obtener las constantes de red de polipropileno cristalino (Fig. 3.19).

Las estructuras de cadenas helicoidales en un polímero permite la repetición de unidades con configuraciones idénticas respecto a un eje por lo que se tienen cadenas con conformaciones equivalentes. El estudio de las conformaciones espaciales de cadenas poliméricas y de la relación entre la organización molecular y propiedades físicas fue promovida por el descubrimiento de los polímeros estereoregulares como el polipropileno isotáctico<sup>[17]</sup>.

El polipropileno es uno de los más importantes materiales poliméricos termoplásticos con buenas propiedades mecánicas y tiene un amplio rango de aplicaciones en forma de telas, fibras, películas y plásticos. Sin embargo dada su baja funcionalidad, el PP tiene una mala compatibilidad con muchos otros polímeros, por lo que está limitado para muchas aplicaciones finales. Para resolver éste problema se introducen monómeros funcionalizados por copolimerización de injerto, conservando las propiedades del PP.

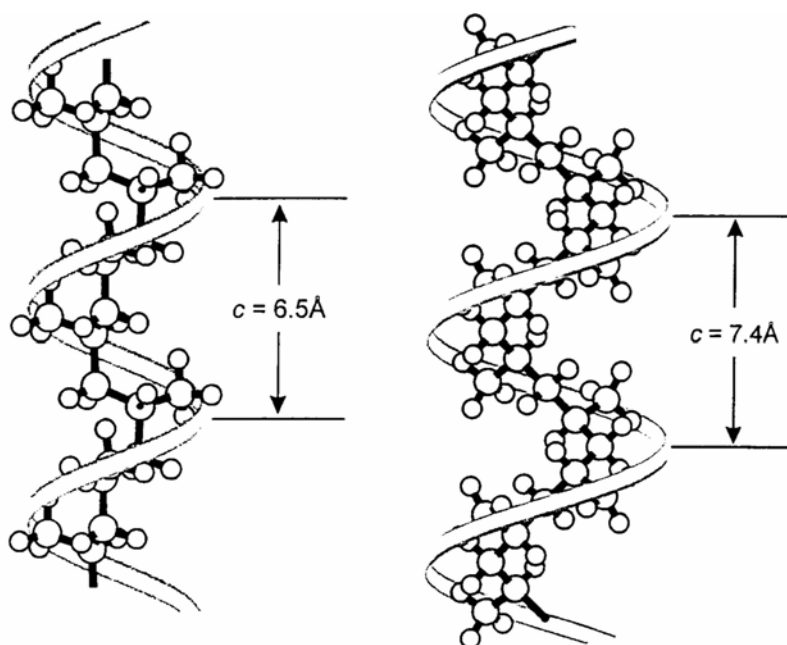


Figura 3.19: Modelo de hélice de polipropileno isotáctico a la izquierda y polipropileno sindiotáctico a la derecha.

Numerosos métodos han sido empleados en la formación de copolímeros de injerto con PP como iniciación química, radiación UV y radiaciones de alta energía. Cada método tiene sus ventajas y sus desventajas. Las técnicas de copolimerización de injertos inducidos con radiación de alta energía han sido ampliamente usadas para funcionalizar PP y otros polímeros sintéticos.

Las reacciones de copolimerización de injerto iniciados por radiación  $\gamma$  son realizados por los métodos de preirradiación oxidativa e irradiación directa. Muchos estudios han mostrado que con el método de preirradiación para injertar 4-vinilpiridina, estireno y acrilonitrilo sobre PP se obtienen copolímeros con alta estabilidad térmica. El método de irradiación directa presenta una reacción de homopolimerización predominantemente, a veces dificultando el aislamiento del copolímero de injerto. Para dar mejores rendimientos de injerto y disminuir el grado de homopolimerización se usa el método de preirradiación oxidativa, así como incrementar la penetración con respecto a los niveles de injerto.

### Método de irradiación directa

En este método se pone en contacto la película que se desee injertar y un monómero diluido en un disolvente que no presente efectos secundarios con la radiación, se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradia el sistema película-monómero-disolvente para obtener un copolímero de injerto. Por este método; hay ocasiones en las que el porcentaje de injerto es menor con respecto al homopolímero formado; lo cual se puede contrarrestar adicionando un inhibidor. En este método se puede variar la dosis e intensidad de irradiación y concentración de monómero (Fig. 3.20).

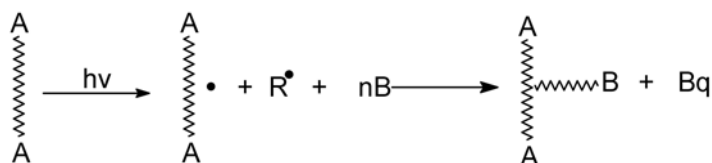


Figura 3.20: Método de irradiación directa.

### Método de irradiación directa en presencia de vapor

En este método se emplea una ampollita diseñada de tal forma que el monómero líquido o en disolución no este en contacto con la película que se desee injertar, se elimina el oxígeno presente en el sistema; en un dispositivo de plomo se coloca la ampollita cubriendo (blindando) únicamente el monómero, permitiendo que la radiación ionizante incida sobre la película, la cual estará en contacto con los vapores del monómero e iniciar el injerto. El mecanismo de injerto es igual al del método irradiación directa.

### Método de preirradiación oxidativa

Como su nombre lo dice; primero se irradia la película a injertar para la formación de peróxido y/o hidroperóxidos en ella, se pone en contacto con una solución monómero-disolvente, posteriormente se somete a calentamiento

durante un tiempo de reacción que puede variar de 1 a 24 horas para formar los radicales libres de los peróxidos correspondientes, iniciar la polimerización del monómero y obtener el copolímero de injerto. En este método se pueden variar algunos parámetros como: temperatura de injerto, tiempo de reacción, concentración de monómero, dosis de preirradiación e intensidad de radiación (Fig. 3.21).

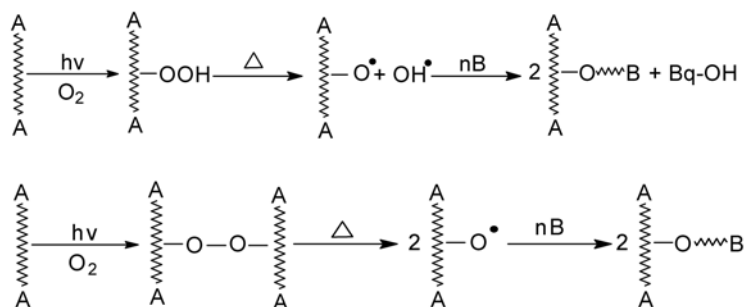


Figura 3.21: Método de preirradiación oxidativa.

### Método de preirradiación

Se irradia la película a vacío en una atmósfera inerte, a continuación se pone en contacto con un monómero o solución de monómero sin perder el vacío o la atmósfera inerte y se somete a calentamiento al igual que en el método anterior. El mecanismo de reacción es similar al método directo, solo que se evita la formación de homopolímero. Los rendimientos de injerto en este método son menores debido a que los radicales formados se recombinan y decaen fácilmente (Fig. 3.20).

### 3.7.2. N-isopropilacrilamida (NIPAAm)

La poli(NIPAAm) es uno de los polímeros sensibles a la temperatura que han sido estudiados ampliamente. La poli(NIPAAm) presenta un comportamiento especial en medio acuoso. Cuando este polímero se encuentra en solución, tiene una solubilidad inversa y presenta cambios de hidratación-deshidratación muy marcados en respuesta a relativamente pequeños cambios

en la temperatura. Presenta una LCST cercana a los 32 °C. Las cadenas de poli(NIPAAm) hidratadas forman estructuras expandidas cuando la temperatura es menor a su LCST, pero se vuelven estructuras compactas por la deshidratación cuando se calienta por encima de su LCST. Como las transiciones fase-volumen traen dramáticos cambios en las propiedades físicas de los geles de poli(NIPAAm) y sus copolímeros, han sido investigados para actuar como liberadores de fármacos, cultivos celulares, inmovilizadores de enzimas, membranas y superficies reversibles<sup>[18]</sup> (Fig. 3.22).

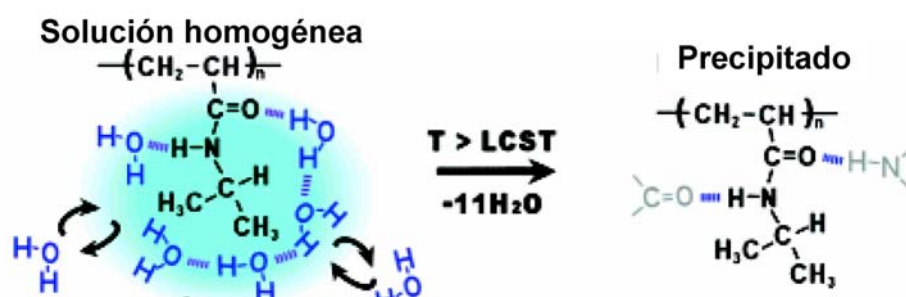


Figura 3.22: Hidratación y deshidratación de poli(NIPAAm) por debajo y por encima de su LCST.

Las superficies con respuesta a la temperatura se utilizan para aplicaciones biomédicas como membranas moduladas con temperatura<sup>[19]</sup>, cromatografía<sup>[20]</sup> y recipientes para cultivos celulares<sup>[21]</sup>. La poli(NIPAAm) ha sido ampliamente investigada para desarrollar superficies e interfaces inteligentes con respuesta a la temperatura por sus ventajas específicas dadas sus propiedades.

Cuando la poli(NIPAAm) es copolimerizada con monómeros hidrofílicos la LCST incrementa su valor, e incluso puede desaparecer; cuando se copolimeriza con monómeros mas hidrofóbicos el valor de la LCST disminuye como el caso de la n-butilacrilamida.

### 3.7.3. N,N'-dimetilacrilamida (DMAAm)

La N,N'-dimetilacrilamida (DMAAm) es un monómero líquido miscible con muchos comonómeros y presenta alta hidrofiliidad. Entonces la poli-

(DMAAm) es soluble en agua, no se le ha detectado LCST en el rango de temperaturas de 0 a 200 °C.

El uso de ciertos copolímeros como los que presentan DMAAm pueden en principio modificar la LCST de algunos homopolímeros hidrofóbicos, dado que el poli(DMAAm) es extremadamente soluble en agua<sup>[22]</sup>. Cuando la DMAAm es copolimerizada con NIPAAm, éste polímero en solución acuosa muestra una LCST más alta que el poli(NIPAAm), debido a la naturaleza hidrofílica del DMAAm.

Este monómero en particular ha recibido mucha atención, ya que puede ser polimerizado sobre polímeros e hidrogeles altamente hidrofóbicos y biocompatibles. Por lo tanto, los hidrogeles modificados hidrofílicamente tienen un gran interés por que sus propiedades pueden ser moduladas. La DMAAm ha sido utilizada en lentes de contacto, ya que tiene una alta transparencia óptica, bajo módulo de elasticidad y alta permeabilidad al oxígeno.

Los hidrogeles presentan propiedades que los hacen candidatos para biomateriales compatibles con la sangre y biocompatibles. Los hidrogeles no iónicos para aplicaciones en contacto con la sangre han sido preparados con poliacrilamidas. Dado que la fuerza mecánica de los hidrogeles sintéticos con alto contenido de agua no es suficiente para ésta aplicación, los monómeros solubles en agua han sido injertados sobre materiales poliméricos para mejorar sus propiedades mecánicas<sup>[23]</sup>.

### 3.8. Análisis térmico para caracterizar polímeros

El término análisis térmico es frecuentemente utilizado para describir técnicas experimentales en las cuales se investiga el comportamiento de una muestra en función de la temperatura. Esta definición es ampliamente usada en la práctica. Las técnicas que a continuación se describen son: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) y Análisis Termogravimétrico (TGA). Las ventajas de utilizar análisis térmico sobre otros métodos analíticos se resumen a continuación:

- I) La muestra puede ser estudiada en un amplio rango de temperaturas

usando varias velocidades de calentamiento.

II) Casi cualquier forma física de la muestra (sólido, líquido o gel) puede ser adecuada usando una gran variedad de recipientes para los equipos de análisis térmico.

III) Se necesita una cantidad muy pequeña de muestra ( $0.1 \mu\text{g}$ - $10\text{mg}$ ).

IV) La atmósfera en la vecindad de la muestra puede ser estandarizada.

V) El tiempo necesario para completar un experimento va de minutos a varias horas.

VI) Los equipos de análisis térmico tienen un precio razonable.

### 3.8.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En este equipo la base del recipiente de las muestras se mantiene en un recipiente enfriador. Los recipientes de la muestra y de la referencia se mantienen individualmente en el equipo con un sensor de resistencia, el cual mide la temperatura de la base de los recipientes y una resistencia para calentar. Si una diferencia de temperatura es detectada entre la muestra y la referencia, debido a un cambio de fase en la muestra, la energía perdida se recupera hasta que la diferencia de temperatura es menor al valor umbral del detector (casi siempre  $0.01\text{K}$ ). La energía suministrada por unidad de tiempo es registrada como función de la temperatura o el tiempo. Una consideración de las propiedades térmicas de esta configuración muestra que la energía suministrada es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra<sup>[24]</sup>(Fig. 3.23). Con ésta técnica se pueden observar las transiciones de fase que presenta la muestra (temperatura de fusión, cristalización, evaporación o  $T_g$ ).

### 3.8.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una rama del análisis térmico el cual mide los cambios de masa de una muestra como función de la temperatura en la forma de barrido o como función del tiempo en el modo isotérmico. No todos

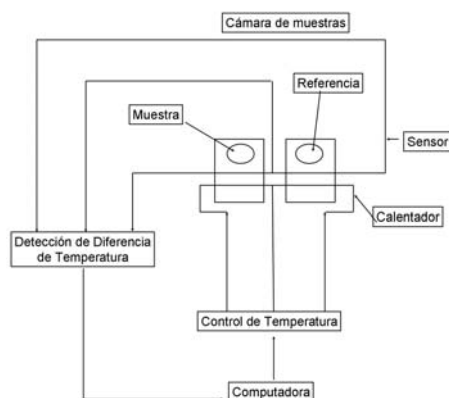


Figura 3.23: Diagrama de bloques de un equipo para DSC.

los eventos presentan un cambio de masa de la muestra, como por ejemplo las transiciones de fusión, cristalización o  $T_g$ , pero hay algunas excepciones como la desorción, absorción, sublimación, vaporización, oxidación, reducción y descomposición. El análisis termogravimétrico se utiliza para caracterizar la descomposición y estabilidad térmica de los materiales. Los cambios característicos del material tienen una gran relación con las condiciones experimentales empleadas. Factores como la masa de la muestra, volumen y estado físico, la forma y naturaleza de las charolas que cargan la muestra, la naturaleza y presión de la atmósfera en la cámara así como la razón del barrido influyen en las características del termograma obtenido.

Las curvas obtenidas en el análisis termogravimétrico son normalmente graficadas con el cambio de masa ( $\Delta m$ ) expresado en por ciento sobre el eje vertical y la temperatura ( $T$ ) o tiempo ( $t$ ) en el eje horizontal<sup>[24]</sup> (Fig. 3.24).



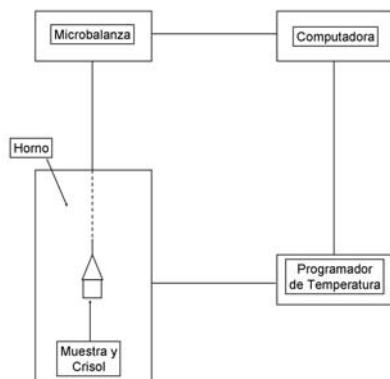


Figura 3.24: Diagrama de bloques de un equipo para TGA.

### 3.9. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja (IR) se utiliza para analizar las características vibracionales de moléculas, estructuras cristalinas y cristales, utilizando para ello diferentes tipos de muestras y diferentes instrumentaciones. Los espectros aparecen con numerosas bandas características en el intervalo del espectro infrarrojo (sobre  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ). Casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistemas de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo. Se pueden obtener espectros infrarrojos de muestras tan pequeñas como unos pocos  $\mu\text{g}$ . De esta manera, los espectros IR se utilizan en análisis cualitativos de sólidos, líquidos y gases. Con la excepción de los enantiómeros, dos compuestos no tienen el mismo espectro infrarrojo, esto es, con cada banda emparejada a la posición del pico (número de ondas), intensidad y ancho de banda. Además de la identificación y comparación de componentes, como segundo uso cualitativo se puede obtener información estructural.

### 3.9.1. Reflexión Total Atenuada (ATR)

Debido a que los polímeros son difíciles de disolver en casi cualquier disolvente se utiliza un método alternativo para medir espectros IR que es la técnica de atenuar la reflexión total (ATR por sus siglas en inglés).

La radiación que penetra a través de la superficie se denomina onda evanescente. La onda evanescente que alcanza el exterior de la superficie donde se produce la reflexión total interna, interacciona con el material en el lado exterior de la superficie. Si el lado exterior de la superficie absorbe luz a la longitud de onda que está propagando, la luz que viaja internamente a través del material está atenuada, y se puede registrar el espectro del material inferior. Este tipo de muestreo es muy efectivo para sólidos y líquidos, especialmente en las regiones de infrarrojo medio y del infrarrojo cercano<sup>[25]</sup> (Fig. 3.25).

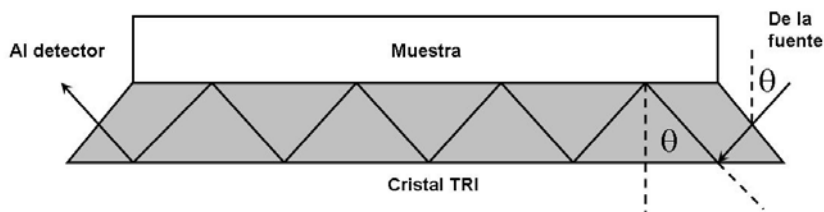


Figura 3.25: Geometría de una unidad de muestra de reflexión total atenuada (ATR).

## 3.10. Métodos para determinar el valor de la LCST

### 3.10.1. Hinchamiento

En éste método lo primero que se determina es el tiempo de hinchamiento límite, que es la duración en la que el polímero absorberá la mayor cantidad de disolvente, en este caso se utiliza agua destilada, la cantidad absorbida es

la relación del por ciento de hinchamiento respecto al peso inicial de la película completamente seca. Una vez obtenido el tiempo de hinchamiento máximo se somete una película a su tiempo de hinchamiento máximo a diferentes temperaturas, cercanas al rango en que se cree puede presentar una transición de hidrofílica a hidrofóbica, midiendo la cantidad de disolvente gravimétricamente obteniendo los porcentajes de hinchamiento a partir de la siguiente ecuación.

$$\text{Hinchamiento}(\%) = \left[ \frac{W_f - W_o}{W_o} \right] \times 100$$

donde  $W_f$  es el peso de la película hinchada y  $W_o$  es el peso inicial de la película.

### 3.10.2. DSC

El análisis térmico con calorimetría diferencial de barrido (DSC) se lleva a cabo para polímeros y geles en solución acuosa, con lo cual se observan las contribuciones de las interacciones hidrofóbicas en la fase de transición<sup>[26]</sup>, la temperatura a la cual comienza una transición endotérmica en el DSC se relaciona a la LCST del material, la cual es registrada en un termograma<sup>[27]</sup>.

### 3.10.3. Angulo de contacto

El ángulo de contacto,  $\theta$ , es una medida cuantitativa de la capacidad de humedecerse de un sólido por un líquido. Esto se define geoméricamente como el ángulo formado por un líquido en el límite de tres fases donde un líquido, gas y sólido se intersectan (Fig. 3.26).

Se puede ver en la figura que a bajos valores de  $\theta$  el líquido se extiende o humedece en la superficie, mientras que para altos valores de  $\theta$  se tiene una pobre humectación. Si el ángulo  $\theta$  es menor que 90 el líquido humedece el

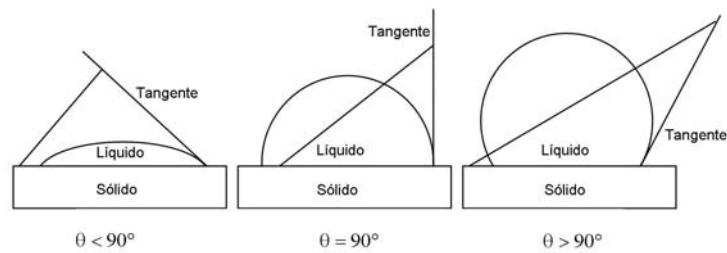


Figura 3.26: Tipos de gotas en mediciones de ángulo de contacto.

sólido. Si este es más grande que  $90^\circ$  se dice que no humedece. Un ángulo de contacto de cero representa una humectación total.

Dos diferentes enfoques son comúnmente usados para medir ángulos de contacto de sólidos no porosos, goniometría y tensiometría. La goniometría implica la observación de una gota del líquido sobre un sólido. La tensiometría implica la medida de las fuerzas de interacción cuando un sólido hace contacto con un líquido.

El análisis de la forma de la gota del líquido sobre un sólido es la base de la goniometría. Los elementos básicos de un goniómetro incluyen una fuente de luz, una muestra estática, lentes y un dispositivo para la captura de imágenes. El ángulo de contacto puede ser determinado directamente por la medida del ángulo formado entre el sólido y la tangente a la superficie de la gota<sup>[30]</sup>.

# Capítulo 4

## Parte experimental

El desarrollo experimental se llevó a cabo en dos pasos principalmente. En el primer paso se injertó la DMAAm sobre una película de PP para obtener PP-g-DMAAm los diferentes porcentos de injerto que se obtuvieron se calcularon a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Injerto}(\%) = \left[ \frac{W_f - W_o}{W_o} \right] \times 100$$

donde  $W_f$  es el peso final y  $W_o$  es el peso inicial.

En el segundo paso del procedimiento experimental se realizó el injerto de la NIPAAm sobre el injerto obtenido en el primer paso, para obtener el (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm. A continuación se detallan las técnicas seguidas en cada uno de los pasos, en los que se contempla la purificación de los monómeros.

Otra parte de este desarrollo experimental implicó la caracterización de los materiales mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Así como también se llevó a cabo el análisis para obtener la LCST por medio de hinchamiento, DSC y ángulo de contacto.

## 4.1. Purificación del DMAAm.

La DMAAm se compró a Sigma-Aldrich con una pureza del 99% por lo que se purificó mediante destilación a presión reducida a una temperatura de 39 °C, para evitar la homopolimerización. Una vez destilada la DMAAm se colocó en un frasco ámbar y se mantuvo en refrigeración.

## 4.2. Injerto de DMMAAm sobre películas de PP

Una película de polipropileno (PP) obtenida de PEMEX, con un grosor de 60  $\mu\text{m}$ , 71% de cristalinidad y un tamaño de 1 x 5 cm fue lavado en metanol por 2 horas y secada al vacío hasta tener un peso constante. La película de PP se coloca dentro de un tubo de ensayo de vidrio Pyrex. Al tubo de ensayo con la película de PP dentro se le une otro tubo de 0.5 cm de diámetro en la boca para formar una ampollita, se irradia en el Gammabeam 651 PT en presencia de oxígeno a diferentes dosis de irradiación, dependiendo de las condiciones del experimento a realizar. Cuando las ampollitas que contienen las películas de PP terminan su tiempo de irradiación se les agregan 10 mL de una disolución de DMAAm en agua destilada a diferentes concentraciones dependiendo del porcentaje de injerto que se quiere obtener. Después se burbujea argón durante 20 minutos para desplazar el oxígeno y se sella la ampollita. Una vez teniendo la ampollita sellada se coloca en un baño de agua a 60 °C, a diferentes tiempos de reacción (1.5 a 15 horas) para obtener porcentajes de injerto diferentes. Cuando termina el tiempo de reacción la ampollita de vidrio se abre; se saca la película de polímero ya injertada y se lava con agua destilada durante 24 horas para eliminar el homopolímero formado y adherido a la película.

## 4.3. Purificación del NIPAAm

La NIPAAm utilizada fue adquirida de Sigma-Aldrich con una pureza de 97% por lo que se tuvo que purificar mediante recrystalización. En un vaso de precipitados de 500 mL se coloca la NIPAAm impura y se disuelve en una

mezcla de hexano/tolueno 50:50; es necesario que el hexano sea destilado previamente. Por cada 50 g de NIPAAm se utilizan 300 mL de la mezcla de disolventes. Para disolver la NIPAAm se necesita calentar la disolución hasta aproximadamente 35 °C, para evitar la homopolimerización. Una vez disuelta toda la NIPAAm, el vaso que contiene la disolución se coloca a 0 °C para congelar la mezcla y se deja en esas condiciones por 12 horas. Después de las doce horas se filtra al vacío la mezcla para obtener la NIPAAm recristalizada. Este procedimiento se repite hasta que la NIPAAm se vea totalmente blanca. Cuando se obtiene la NIPAAm pura, se elimina el disolvente remanente en un desecador al vacío y se almacena en un frasco ámbar en ausencia de luz.

#### 4.4. Injerto de NIPAAm sobre películas de (PP-g-DMAAm)

Una película de PP-g-DMAAm con 100 % de injerto previamente pesada se coloca dentro de un tubo de ensayo de vidrio Pyrex. Al tubo de ensayo que contiene el injerto de PP-g-DMAAm dentro se le une otro tubo de 0.5 cm de diámetro en la boca para formar una ampollita. La ampollita, se irradia en presencia de oxígeno con rayos  $\gamma$  en el Gammabeam 651 PT a diferentes dosis de irradiación (10 a 70 kGy). Cuando las ampollitas que contienen el injerto PP-g-DMAAm terminan su tiempo de irradiación se les agrega 10 mL de una disolución de NIPAAm en agua destilada, a diferentes concentraciones dependiendo del porcentaje de injerto que se quiere obtener. Después se desplaza el oxígeno de la disolución con una corriente de argón durante 20 minutos y se sella la ampollita. Una vez teniendo la ampollita sellada se coloca en un baño de agua a 60 °C, durante diferentes tiempos de reacción (0.5 a 4 horas) para obtener porcentajes de injerto diferentes. Cuando termina el tiempo de reacción la ampollita de vidrio se abre; se saca la película de polímero ya injertada y se lava con agua destilada durante 24 horas para eliminar el homopolímero formado y el que se adhirió a la película.

## 4.5. Caracterización

Los espectros de IR fueron generados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 con un aditamiento de ATR. Las muestras se analizan en forma de película ya que el equipo está equipado con una punta de diamante que ejerce la presión sobre el ATR.

Los termogramas de DSC fueron obtenidos en un equipo DSC 2010 TA Instruments con muestras colocadas en charolas de aluminio parcialmente selladas y analizadas en atmósfera de nitrógeno. El programa de calentamiento fue 10 °C/min en un rango de 25 a 250 °C y un flujo de nitrógeno de 60 cm<sup>3</sup>/min.

La estabilidad térmica fue obtenida en el equipo TGA Q50 TA Instruments con celda calibrada con In y las lecturas se realizaron en atmósfera de nitrógeno. Las muestras de polímero utilizadas tuvieron un peso aproximado de 10 mg y el programa de calentamiento fue de 10 °C/min, iniciando a temperatura ambiente hasta 600 °C.

## 4.6. Obtención de la LCST

### 4.6.1. Tiempo límite de hinchamiento

El tiempo límite de hinchamiento se determinó experimentalmente por medio gravimétrico. Se pesó una muestra de (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm completamente seca, se sumergen totalmente en un frasco con agua destilada y se pesa la muestra polimérica cada 2 minutos hasta obtener un peso constante. El % de hinchamiento se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Hinchamiento}(\%) = \left[ \frac{W_f - W_o}{W_o} \right] \times 100$$

donde  $W_f$  es el peso final y  $W_o$  es el peso inicial de la película.



#### 4.6.2. Determinación de la LCST mediante hinchamiento

Una vez obtenido el tiempo de hinchamiento límite se secó completamente una muestra de (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm y se pesó. Esta muestra se sumergió en un frasco de agua destilada a pH=7 durante 2 horas a una temperatura de 24 °C, después de éste tiempo la muestra se pesó y se volvió a sumergir en el frasco con agua destilada pero la temperatura se incrementó 2 °C, este proceso se repitió hasta 46 °C, se obtuvo un valor de LCST de 36.5 °C.

#### 4.6.3. Determinación de la LCST mediante DSC

La LCST también se determinó por medio de calorimetría diferencial de barrido. Se pesaron 5 mg de (PP-g-DMAAm, 32 %)-g-NIPAAm, 210 %. Después se hinchó el polímero por 30 minutos para garantizar su hinchamiento límite. Se coloca en una charola de aluminio y se sella herméticamente. El programa de calentamiento fue de 1 °C/min en un rango de temperatura de 0 a 60 °C y un flujo de nitrógeno de 60 cm<sup>3</sup>/min.

#### 4.6.4. Determinación de la LCST mediante ángulo de contacto

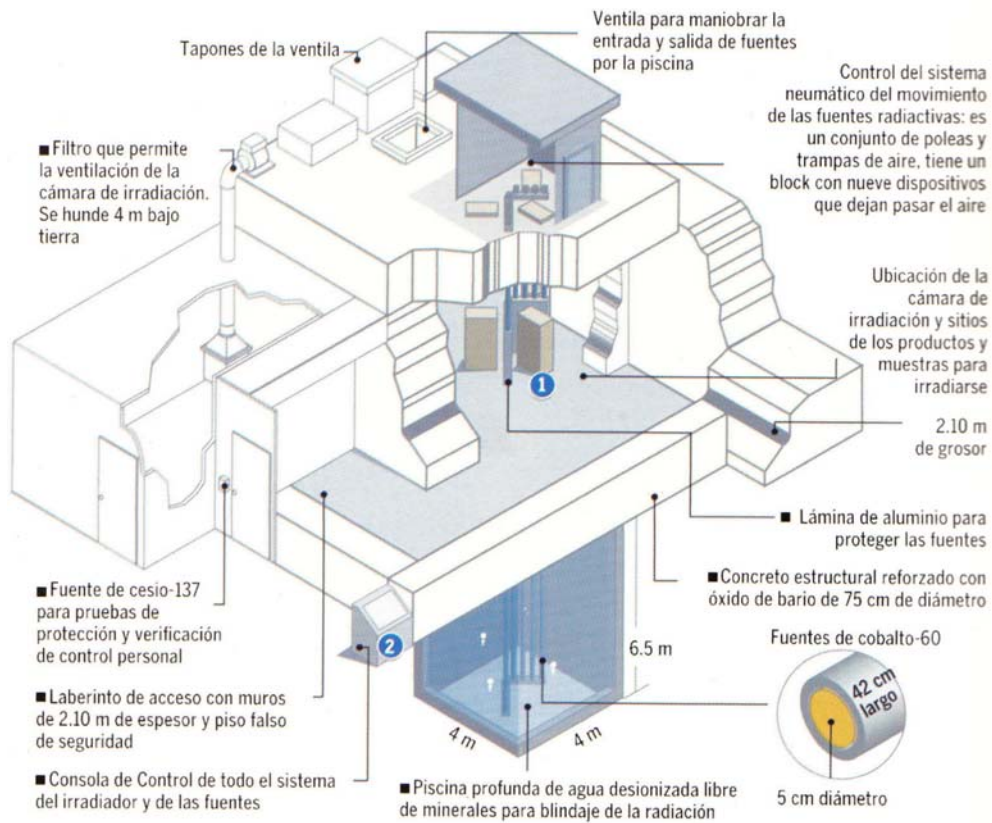
El análisis de ángulo de contacto se realizó en un equipo de análisis de forma de gota KRUSS DSA 100 en un rango de temperatura de 30 a 42 °C. Se realizaron 8 mediciones de ángulo de contacto para cada temperatura a lo largo de la película, calculando el promedio de los ocho valores de ángulos obtenidos.

### 4.7. Fuente de radiación

La fuente de irradiación que se usó fue el Gammabeam 651 PT ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM y tiene una actividad aproximada de 80000 Ci (febrero de 2008); es de tipo investigación diseñado por Nordion International Inc. (Fig. 4.1).

## Estructura BLINDADA

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



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

Figura 4.1: Esquema del Gammabeam 651 PT.

# Capítulo 5

## Análisis de resultados

### 5.1. Polimerización de DMAAm sobre PP

La polimerización para injertar la DMAAm sobre PP se realizó por radicales libres, utilizando como iniciador radiación  $\gamma$  por medio del método de preirradiación oxidativa. Una gran ventaja de éste tipo de polimerización utilizando radiación ionizante es la purificación, dado que al no utilizar ninguna sustancia como iniciador o catalizador, el polímero solamente se lavó con agua destilada para obtenerlo puro. Las películas obtenidas con un porcentaje de injerto de aproximadamente 100 % conservan su flexibilidad, pierden la transparencia y la película aumenta su area y grosor, lo cual indica que el injerto se llevó a cabo tanto en la superficie como en el interior. Las condiciones para lograr los injertos de 100 % fueron las siguientes:

Se utilizó el método de preirradiación oxidativa para evitar la formación de homopolímero. Además de que la preirradiación oxidativa permite utilizar intensidades de radiación más altas, con lo cual los tiempos de irradiación

Variable	Valor
Razón de dosis	12.8 kGy/h
Dosis	10 kGy
Tiempo de reacción	6 horas
Concentración de DMAAm	2 M
Temperatura de reacción	60°C

disminuyen.

### 5.1.1. Mecanismo de reacción de DMMAm sobre PP

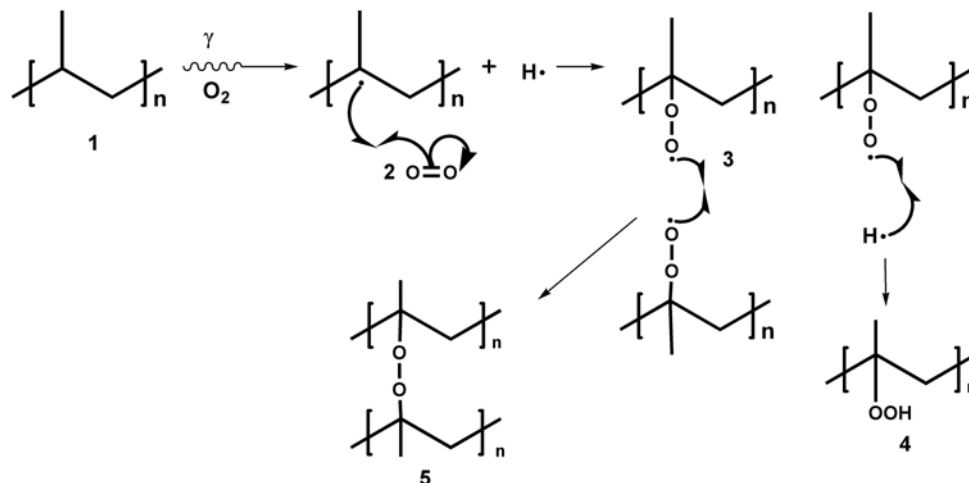


Figura 5.1: Mecanismo de formación de peróxidos sobre PP.

En la primera parte del mecanismo (Fig. 5.1) el PP (1) se somete a radiación  $\gamma$  en presencia de oxígeno, se forma un radical en el carbono terciario del polipropileno (2) ya que es el más estable por dos razones. La primera es que la estabilidad de los radicales libres es mayor para carbonos terciarios, la segunda causa es que si se formara un radical secundario se tendría que llevar a cabo la eliminación de un radical metilo, este proceso es mas inestable dado que el rendimiento radioquímico del  $CH_4$  es de 0.07 moléculas/100 eV, mientras que la formación del radical terciario libera hidrógeno teniendo un rendimiento radioquímico de 2.78 moléculas/100 eV. Otra razón es que el  $H_2$  puede difundir más rápido que el  $CH_4$  por lo tanto el radical  $-CH_3$  se puede recombinar. Una vez obtenido el radical libre (2) se combinará con el radical formado en la molécula de  $O_2$  para crear un enlace carbono-oxígeno y obteniendo el radical peroxi (3). Este radical tipo peroxi puede reaccionar para asociarse de dos formas diferentes, la primera es que el radical peroxi se recombine con otro radical peroxi para formar un dialquilperoxi (5). La segunda forma de combinación es la unión entre un radical peroxi y un radical

hidrógeno para obtener un hidroperóxido (4).

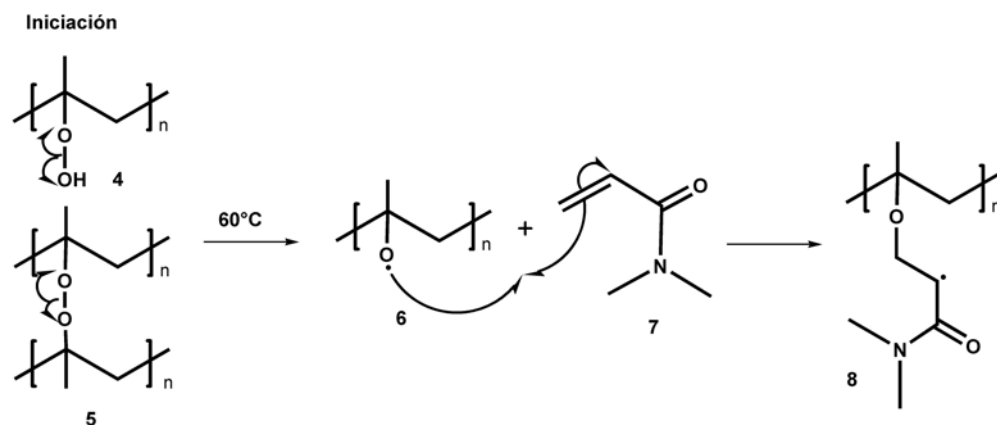


Figura 5.2: Mecanismo de iniciación de la polimerización de DMAAm sobre PP.

El siguiente paso del mecanismo de reacción es el paso de iniciación (Fig. 5.2), una vez formados el hidroperóxido (4) y el alquilperóxido (5) se van a disociar térmicamente para formar el radical alcoxi (6). Este radical alcoxi (6) reacciona con el átomo de carbono primario de la parte vinílica de la DMAAm (7), para formar un enlace oxígeno-carbono formando un grupo éter. A su vez el electrón desapareado se localiza en el carbón secundario de la DMAAm (8).

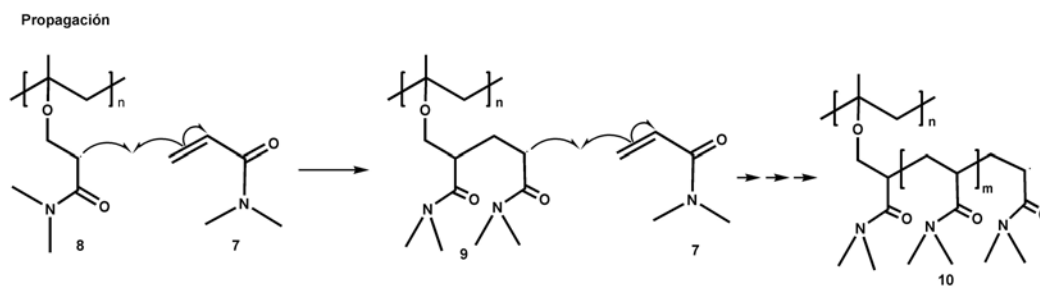


Figura 5.3: Mecanismo de propagación de la polimerización de DMAAm sobre PP.

El paso de propagación (Fig. 5.3) se lleva a cabo cuando el radical secun-

dario (8) ataca a otra molécula de monómero (7) para formar otro radical secundario (9), éste paso se repite sucesivamente (10) hasta que haya una terminación de la cadena, éste es el paso en el que crece la cadena polimérica.

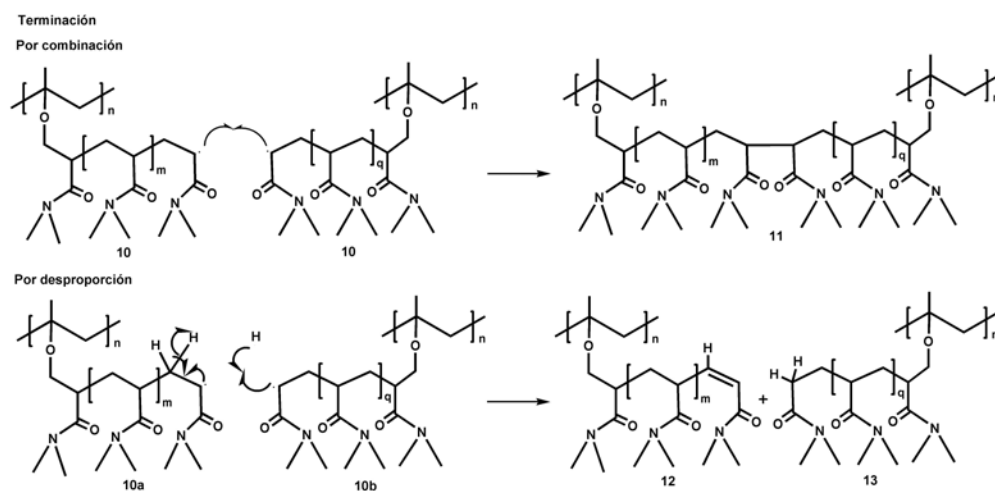


Figura 5.4: Mecanismo de terminación de la polimerización de DMAAm sobre PP.

La terminación del mecanismo de reacción (Fig. 5.4) se lleva a cabo por dos formas principalmente. La primera es por combinación en la que los radicales libres secundarios (10) de dos cadenas poliméricas diferentes se unen para formar un enlace carbono-carbono (11), lo que incrementa el peso molecular del polímero, así como también se producen reticulaciones. La segunda forma de terminación es la desproporción, en la que un radical polimérico (10a) va a enlazarse intramolecularmente para formar un doble enlace (12) liberando un radical hidrógeno con lo cual ya no crece la cadena polimérica. Por otra parte el radical hidrógeno liberado va a unirse con otro radical polimérico (10b) para formar un sistema totalmente saturado y finalizar así, la propagación. Por último se podría terminar la polimerización con la asociación del radical polimérico y el radical hidroxilo formado en la descomposición del hidroperóxido.

## 5.2. Injerto de DMAAm sobre películas de PP

Este injerto se realizó mediante el método de preirradiación oxidativa. Se realizó un estudio modificando los parámetros de polimerización (temperatura, concentración de monómero, tiempo de reacción y dosis de irradiación) para obtener las condiciones óptimas con injertos de aproximadamente 100 % de injerto. El porcentaje de injerto se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Injerto}(\%) = \left[ \frac{W_f - W_o}{W_o} \right] \times 100$$

donde  $W_f$  es el peso de la película injertada y  $W_o$  es el peso inicial de la película.

### 5.2.1. Dosis óptima.

Se estudió el efecto de la dosis sobre el % de injerto de DMAAm sobre películas de PP en un rango de 10 a 100 kGy, obteniéndose dos curvas a 4 y 12 horas de tiempo de reacción (Fig. 5.5). Los experimentos se llevaron a cabo con una intensidad de dosis de 12.3 kGy/h, a una concentración de 2 mol/L de DMAAm en agua destilada. En la curva obtenida con 12 horas de tiempo de reacción se observa un valor máximo de injerto en 50 kGy aproximadamente con una disminución del % de injerto después de este punto; lo cual se atribuye a la formación de homopolímero en la disolución, provocado por el largo tiempo de reacción. Al tener mayor cantidad de homopolímero, la concentración de monómero en la disolución baja, por lo cual se obtienen % de injerto menores para dosis más altas. En la curva obtenida con un tiempo de reacción de 4 horas se observa una meseta que comienza a partir de 60 kGy y que se mantiene casi constante después de este punto. Al tener tiempos de reacción más cortos, también se tiene menos formación de homopolímero, lo cual provoca que a dosis más altas que 60 kGy, el % de injerto no disminuya como en el caso de la curva antes mencionada. La dosis óptima que se obtuvo fue de 50 kGy para la curva de 12 horas y 60 kGy para la curva de 4 horas.

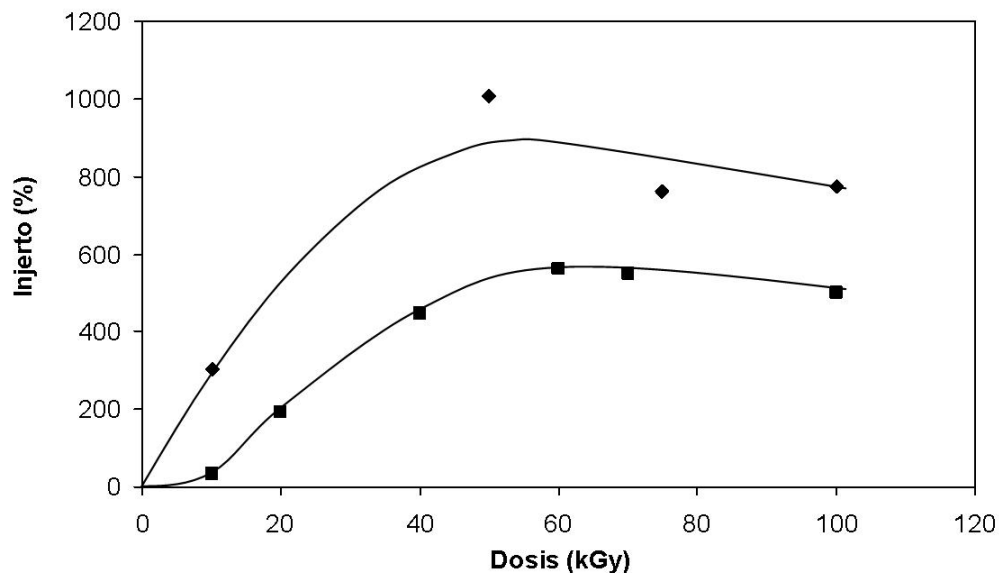


Figura 5.5: % de injerto de DMAAm sobre películas de PP en función de la dosis de irradiación.

### 5.2.2. Concentración óptima de monómero

El % de injerto en función de la concentración se realizó utilizando como condiciones, 100 kGy de dosis de irradiación, 12.6 kGy/h de intensidad de radiación y un tiempo de reacción de 10 horas (Fig. 5.6). El rango de concentraciones utilizado fue de 0.5 M a 6 M y como se esperaba, a mayor concentración de monómero se tienen mayores % de injerto. La concentración de monómero óptima fue de 2 M, ya que a mayores concentraciones se forma gran cantidad de homopolímero que dificulta el lavado de el polímero ya injertado. A concentraciones menores (Fig. 5.6), se observan % de injerto muy altos, sin embargo se puede observar la tendencia dependiente de la concentración de DMAAm.



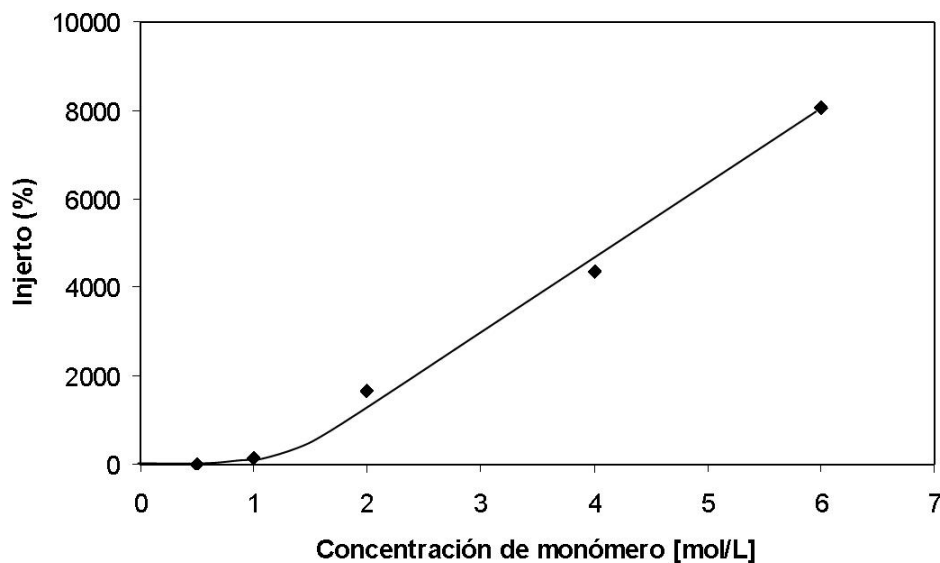


Figura 5.6: % de injerto de DMAAm sobre películas de PP en función de la concentración.

### 5.2.3. Tiempo óptimo de reacción

Las condiciones que se utilizaron para hacer el estudio del % de injerto en función del tiempo de reacción se llevó a cabo utilizando dos dosis de irradiación diferentes para obtener dos curvas, además en ambas curvas se utilizó una intensidad de 12.5 kGy/h, concentración 2 M de DMAAm en agua con un rango de tiempo de reacción de 2 a 15 horas para la curva hecha a 10 kGy y de 1.5 a 9 horas para la curva de 100 kGy. (Fig. 5.7).

Como se muestra en la gráfica 5.7, cuando se tiene mayor dosis de irradiación se obtienen mayores % de injerto en menores tiempos de reacción. En la curva obtenida del experimento a 10 kGy se observa una pendiente menor lo cual permite tener mayor control sobre el porcentaje de injerto ya que este se modifica menos al variar el tiempo, además de que a 10 kGy se obtienen injertos de menor porcentaje que a 100 kGy. Una desventaja de utilizar 100 kGy de dosis es que este sistema se va a irradiar una segunda vez para injertar otro monómero y la degradación del material provocada por la radiación

puede ser mayor, además de que se favorece la formación de homopolímero. El tiempo de reacción óptimo obtenido a 10 kGy bajo éstas condiciones, fue de 6 horas ya que necesitamos obtener injertos de 100 % aproximadamente.

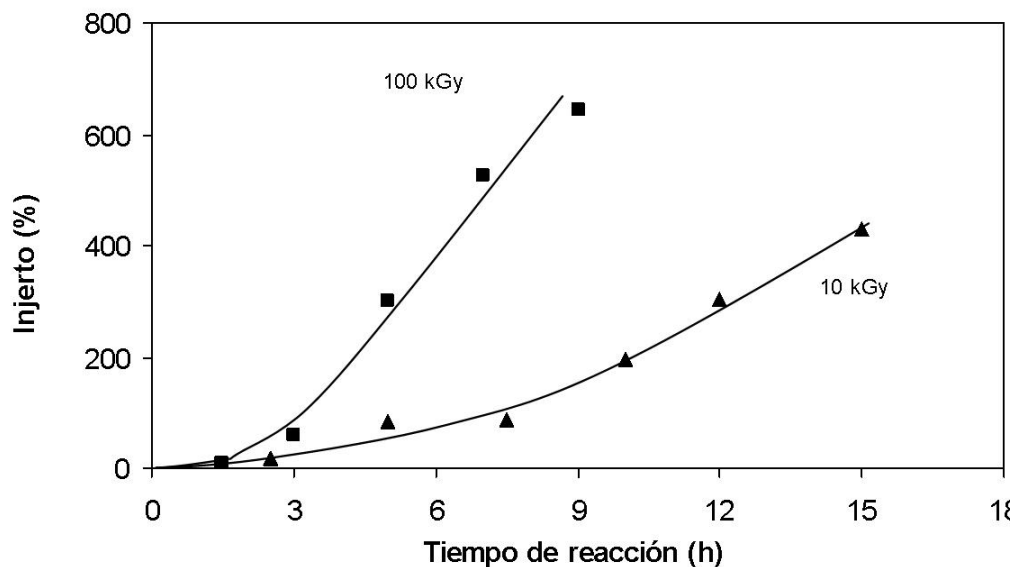


Figura 5.7: % de injerto de DMAAm sobre películas de PP en función del tiempo de reacción a 10 y 100 kGy.

#### 5.2.4. Temperatura óptima

La temperatura óptima de reacción para el injerto de DMAAm sobre películas de PP fue de 60 °C, se utilizaron 15 kGy de dosis de irradiación, una intensidad de 12.4 kGy/h, 6 horas de tiempo de reacción y una concentración de DMAAm de 2 M (Fig. 5.8). Se observa en la curva obtenida que a 40 y 50 °C el porcentaje de injerto es muy bajo, y que a 70 °C se obtienen injertos más altos. A temperaturas mayores a 70 °C la homopolimerización del DMAAm se incrementa, además de que se tendría menor control sobre el % de injerto.

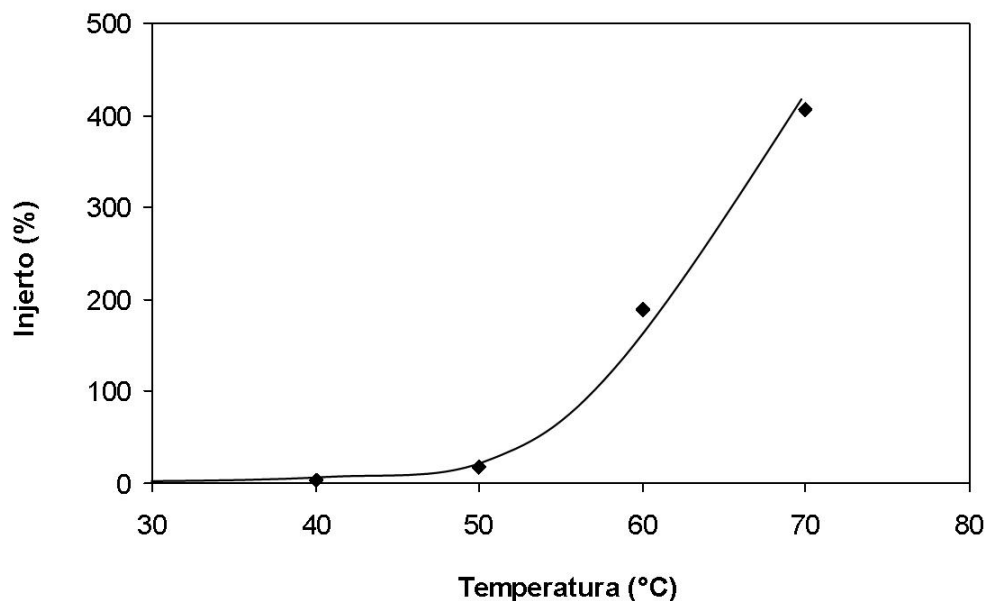


Figura 5.8: % de injerto de DMAAm sobre películas de PP en función de la temperatura.

### 5.3. Polimerización de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm

La NIPAAm se injerto sobre PP-g-DMAAm, 100 % utilizando radiación  $\gamma$ , como iniciador por el método de preirradiación oxidativa. Los motivos de usar éste método son los mismos que en el caso de el injerto anterior (DMAAm sobre PP), dado que la reactividad de ambos monómeros es similar. Las películas obtenidas perdieron su transparencia y aumentaron su volumen lo cual indica que el injerto obtenido se encuentra en la parte superficial así como dentro de la matriz polimérica. Este injerto se ve más favorecido ya que el PP-g-DMAAm es mucho más hidrofílico que las películas de PP y el hinchamiento de la solución de NIPAAm es mayor. La flexibilidad de las películas se pierde considerablemente al injertarse la NIPAAm, por lo que se vuelven quebradizas. Los porcentajes de injerto se calcularon gravimétricamente de la misma forma que el injerto anterior.

### 5.3.1. Mecanismo de reacción de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm

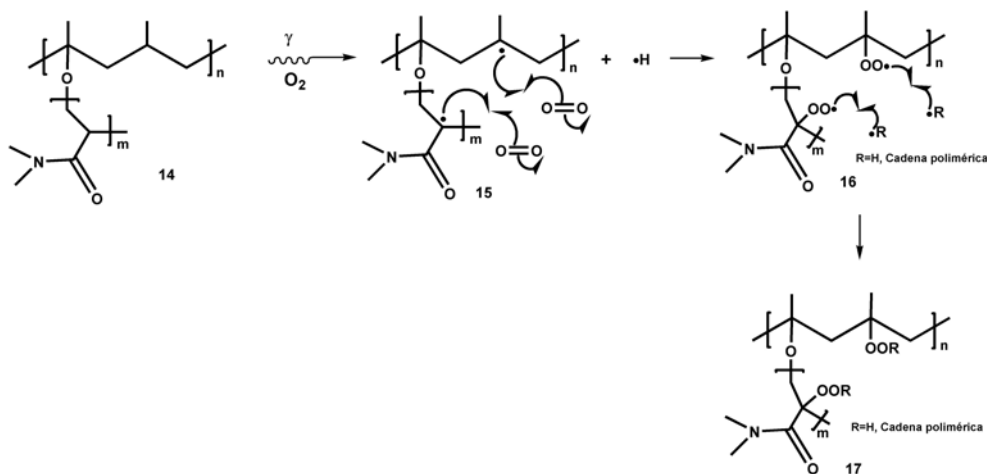


Figura 5.9: Mecanismo de formación de peróxidos sobre PP-g-DMAAm.

El mecanismo de reacción del injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm (Fig. 5.9) se inicia con la irradiación del injerto PP-g-DMAAm (14) con rayos  $\gamma$  en presencia de oxígeno. La radiación de alta energía causará la ruptura homolítica de los enlaces carbono-hidrógeno para formar radicales libres terciarios (15), tanto en la matriz polimérica que es el polipropileno así como en el injerto de la N,N'-dimetilacrilamida. Los radicales libres terciarios son los más estables dado que el carbono que los contiene es deficiente de electrones y los grupos metilo y metileno de los alrededores son electrodonadores, estabilizando el radical libre. Los radicales libres de la cadena polimérica (15) se enlazan a un oxígeno de la molécula de  $O_2$ , el cual sufre una ruptura homolítica en uno de sus enlaces, el producto de esta interacción es la formación de enlaces carbono-oxígeno y la producción de radicales peroxi (16). Estos radicales peroxi se van a asociar de dos formas distintas (17), la primera es la formación de hidróperóxidos por la unión del radical polimérico con el radical hidrógeno liberado al principio; la segunda forma de asociación es la formación de alquilperóxidos por la unión entre dos radicales poliméricos.

Una vez formados los peróxidos (17) se rompen homolíticamente por la acción de la temperatura en el paso de iniciación del mecanismo de reacción

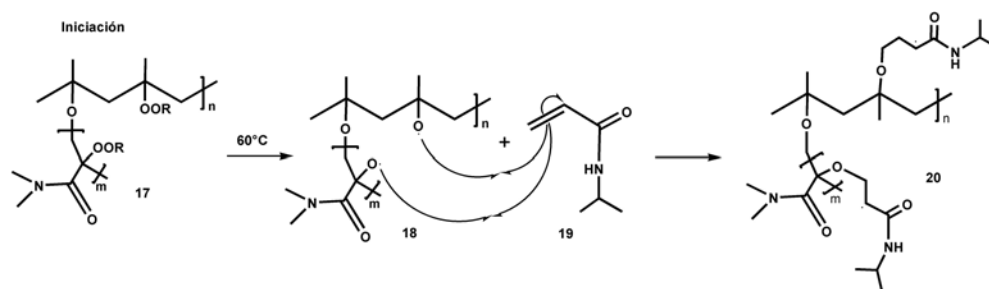


Figura 5.10: Mecanismo de iniciación de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm.

(Fig. 5.10). Al descomponer los peróxidos (17) se forman radicales alcoxi (18), los cuales van a unirse al carbono primario de la parte vinílica de la NIPAAm (19) rompiendo uno de los enlaces del doble enlace homolíticamente, con la formación de un radical secundario (20). El segundo injerto (NIPAAm) se lleva a cabo tanto en la matriz polimérica (PP) como en la parte injertada (DMAAm).

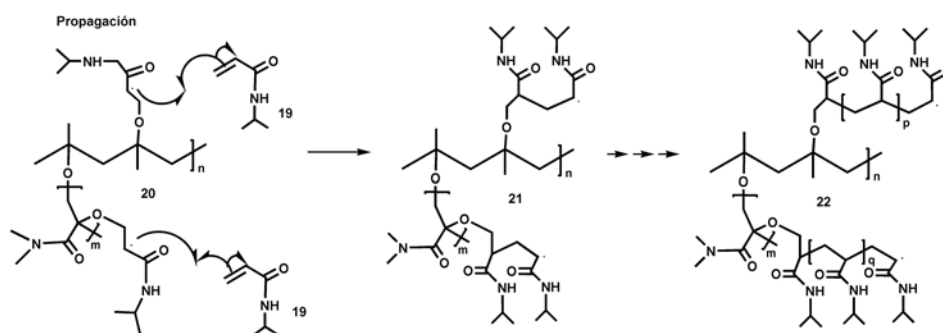


Figura 5.11: Mecanismo de propagación de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm.

La propagación en el mecanismo de reacción (Fig. 5.11) ocurre cuando el radical polimérico (20) va a atacar otra molécula de monómero (NIPAAm) (19) para aumentar la cadena injertada (21) con la subsecuente formación de un radical libre secundario. Este paso se repite sucesivamente aumentando el peso molecular de la cadena injertada hasta que ocurra alguna terminación.

El mecanismo de terminación (Fig. 5.12) se lleva a cabo por combinación (24) o por desproporción (25). La terminación por combinación dependerá

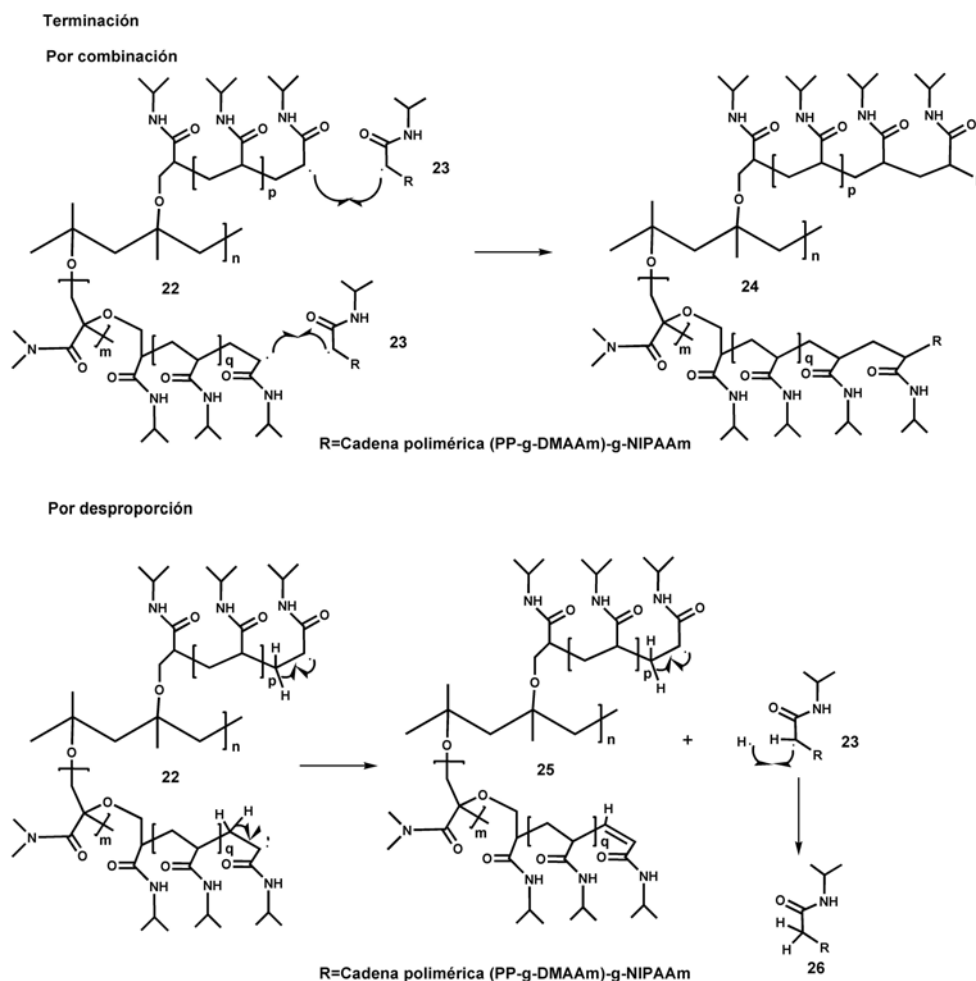


Figura 5.12: Mecanismo de terminación de NIPAAm sobre PP-g-DMMAm.

del arreglo que el polímero tenga ya que podría provocar enlaces muy tensionados, la terminación por desproporción formará un polímero terminado con doble enlace y otro saturado en su parte final (26). Otra posibilidad es la terminación del radical polimérico por la unión con un radical hidroxilo, el cuál se forma al comienzo en la descomposición del hidroperóxido.

## 5.4. Injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm

Para lograr este injerto se utilizó el método de preirradiación oxidativa. Se estudió el comportamiento de la polimerización modificando las condiciones de reacción.

### 5.4.1. Dosis óptima

Para encontrar la dosis óptima de irradiación se realizó una curva que se obtuvo con las siguientes condiciones, 12.4 kGy/h de intensidad de radiación, una hora de tiempo de reacción y una concentración de monómero 1 M (Fig. 5.13). El rango de dosis fue de 10 a 70 kGy y se observa que a dosis mayores de 60 kGy comienza una meseta, que significa que se llega a la dosis óptima. Como queremos obtener polímeros modificados con porcentajes de injerto de 100 aproximadamente, y bajo las condiciones antes mencionadas, se encontró que con 10 kGy se obtienen injertos de 100% aproximadamente. En la gráfica 5.13 se observa el efecto de la homopolimerización dado que la curva resultante es logarítmica.

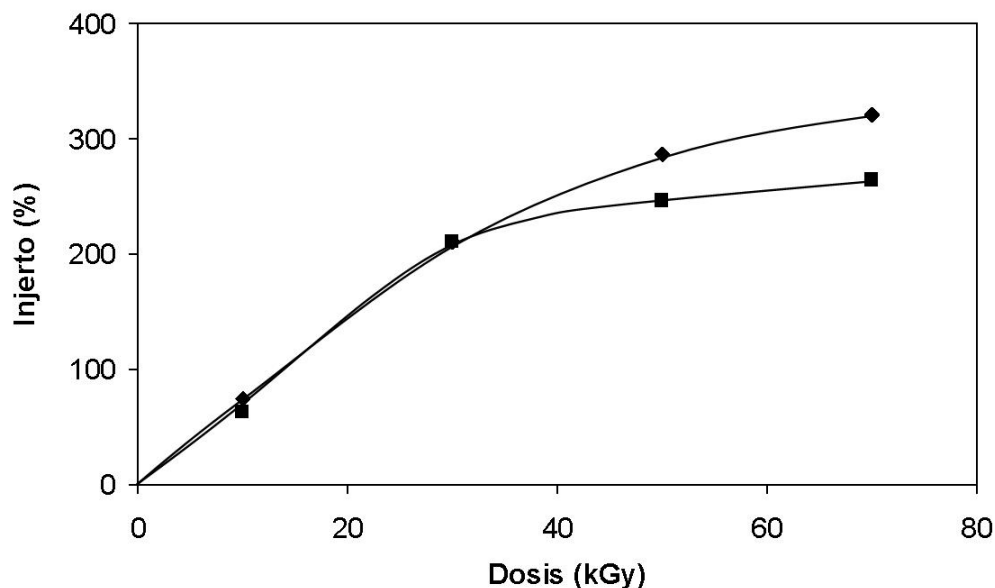


Figura 5.13: % de injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm en función de la dosis de irradiación.

#### 5.4.2. Concentración óptima de monómero

El porcentaje de injerto dependiente de la concentración de NIPAAm se realizó bajo las siguientes condiciones, 12.1 kGy/h de intensidad, 10 kGy de dosis de irradiación, con una hora de tiempo de irradiación y 60 °C (Fig. 5.14). El rango de concentraciones de monómero se varió de 0.5 a 1.5 mol/L obteniéndose una curva logarítmica que se debe a el efecto de la homopolimerización. El estudio se realizó únicamente hasta 1.5 mol/L debido a la solubilidad del NIPAAm en agua. La concentración óptima para los resultados que buscábamos es de 0.75 mol/L. Otra razón para el uso de 0.75 mol/L es ahorrar costos ya que al aumentar la concentración se forma mayor cantidad de homopolímero, lo cual significa desperdicio del monómero; incluso se podría ocupar una concentración menor, aumentando el tiempo de reacción para ajustar el porcentaje de injerto deseado.



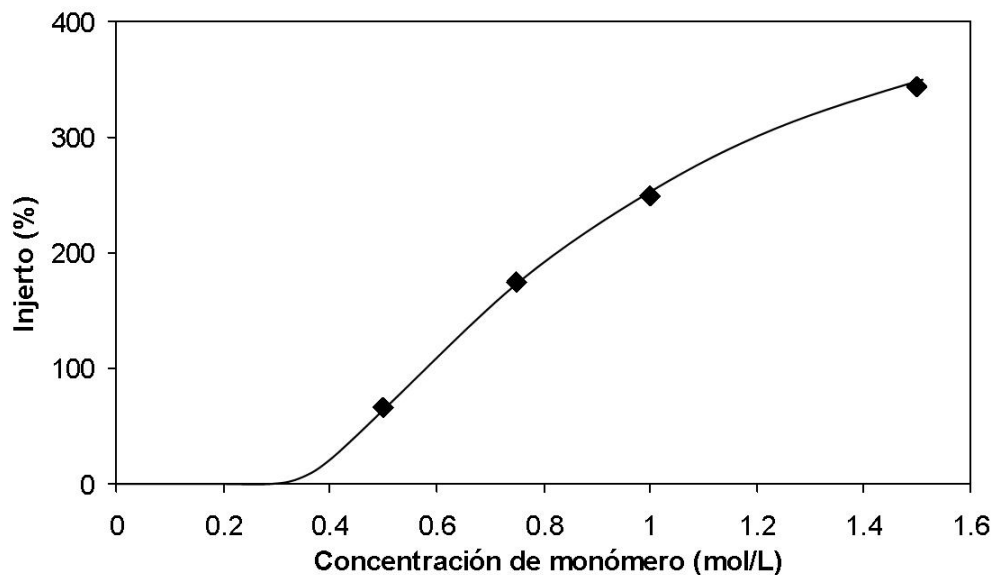


Figura 5.14: % de injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm en función de la concentración de monómero.

### 5.4.3. Tiempo óptimo de reacción

El estudio de la variación del % de injerto en función del tiempo de reacción fue realizado con 12.2 kGy/h de intensidad, 1 mol/L de concentración de NIPAAm, 10 kGy de dosis de irradiación y 60 °C (Fig. 5.15) con un rango de tiempos de reacción de 0.5 a 4 horas. La curva obtenida al graficar los resultados muestra un comportamiento lineal; el porcentaje de injerto a las 4 horas es de 700% lo cual es un porcentaje muy alto para los resultados que esperábamos, por lo que el tiempo óptimo de reacción bajo las condiciones utilizadas fue de 1 hora.

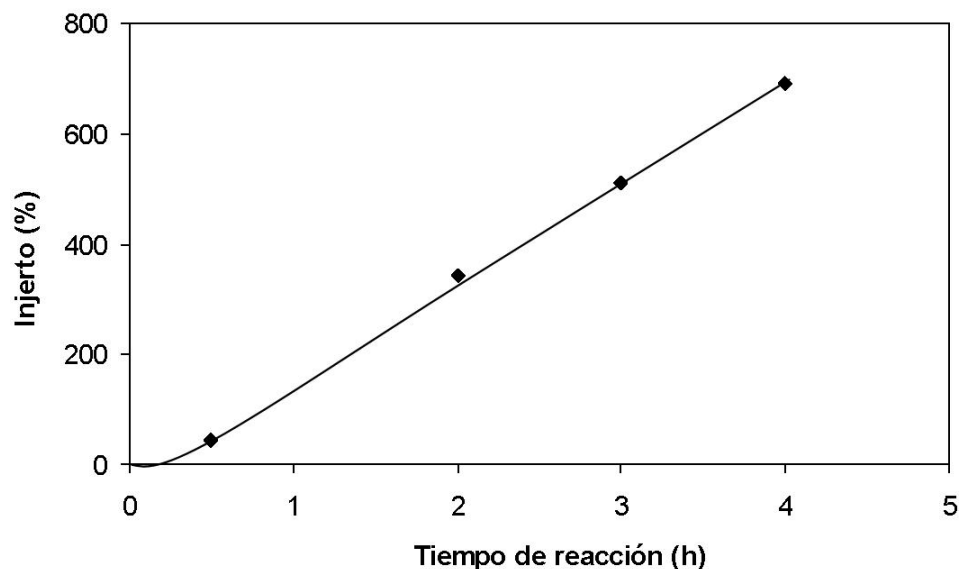


Figura 5.15: % de injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm en función del tiempo de reacción.

## 5.5. Caracterización de los polímero obtenidos

Los polímeros obtenidos, tanto el PP-g-DMAAm como el (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm fueron caracterizados en base a sus propiedades espectroscópicas, con espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier con un dispositivo de reflexión total atenuada (FTIR-ATR), también se caracterizó por sus propiedades de transiciones térmicas con calorimetría diferencial de barrido (DSC). Por último se determinó su estabilidad térmica por medio de análisis termogravimétrico.

### 5.5.1. Espectroscopia de FTIR-ATR

#### FTIR-ATR de una película de PP

En el espectro de infrarrojo del PP (Cuadro 5.1) (Fig. 5.16) se observan las señales comunes para metilos y metilenos cerca de  $3000\text{ cm}^{-1}$  debido a

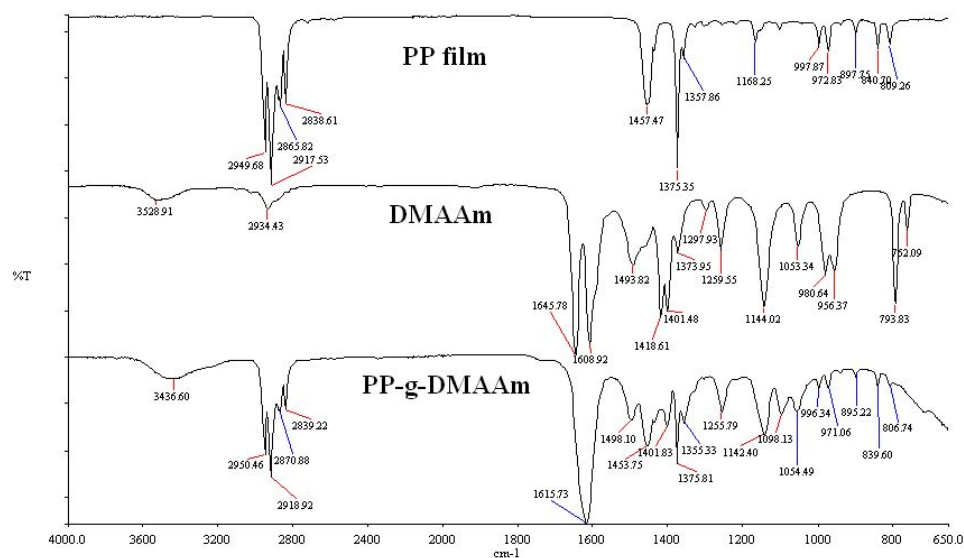


Figura 5.16: FTIR-ATR comparativo del injerto de DMAAm sobre una película de PP.

Grupo funcional	No. de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración asignada
Metilos y metilenos	2949	$\nu_{as}$ -CH <sub>3</sub>
	2917	$\nu_s$ -CH <sub>3</sub>
	2865	$\nu_s$ -CH <sub>2</sub> -
	2838	$\nu_s$ -CH <sub>2</sub> -
	1457	$\delta_{as}$ -CH <sub>3</sub>
	1375	$\nu_s$ -CH <sub>3</sub>

Cuadro 5.1: Asignación de las bandas más representativas de infrarrojo de polipropileno (PP).

los estiramientos y las señales de las flexiones entre  $1350$  y  $1460 \text{ cm}^{-1}$ .

### FTIR-ATR de PP-g-DMAAm

La espectroscopia de infrarrojo del PP-g-DMAAm (Cuadro 5.2) (Fig. 5.16) muestra una señal en  $1255 \text{ cm}^{-1}$  del enlace (C-N) donde el carbono

Grupo funcional	No. de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración asignada
Nitrógeno de amida	1255	$\nu$ C-N
Carbonilo	1615	$\nu$ C=O
Éter	1098	$\nu_{as}$ C-O-C
Metilos y metilenos	2950	$\nu_{as}$ -CH <sub>3</sub>
	2918	$\nu_s$ -CH <sub>3</sub>
	2870	$\nu_s$ -CH <sub>2</sub> -
	2839	$\nu_s$ -CH <sub>2</sub> -
	1375	$\nu_s$ -CH <sub>3</sub>
	1142	<i>gem</i> -CH <sub>3</sub>

Cuadro 5.2: Asignación de las bandas más representativas de infrarrojo de PP-g-DMAAm.

es de carbonilo. Se observa la señal de carbonilo en  $1615 \text{ cm}^{-1}$  y las señales de metilo y metilenos presentes tanto en la matriz polimérica (PP) como en el injerto (DMAAm) diferenciándose por una banda en  $1144 \text{ cm}^{-1}$  que representa a dos metilos geminales presentes en la DMAAm. La banda en  $1098 \text{ cm}^{-1}$  que aparece en el injerto nos indica la presencia de un enlace carbono-oxígeno-carbono catacterística de grupos éteres formado en el proceso de preirradiación oxidativa.

### FTIR-ATR de (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm

El espectro de IR del injerto binario (Cuadro 5.2) (Fig. 5.17) presenta una banda en  $3281 \text{ cm}^{-1}$  y otra banda ancha de baja intensidad en  $3068 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a una amida secundaria, así como la banda en  $1256 \text{ cm}^{-1}$  del enlace C-N. La banda asignada al C=O se encuentra en  $1620 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas correspondientes a los metilos se observan en el mismo número de onda que en el primer injerto, observándose los metilos geminales de la DMAAm en  $1143 \text{ cm}^{-1}$  y una banda en  $1170 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo isopropilo. Por último se observa una banda en  $1097 \text{ cm}^{-1}$  del grupo éter.

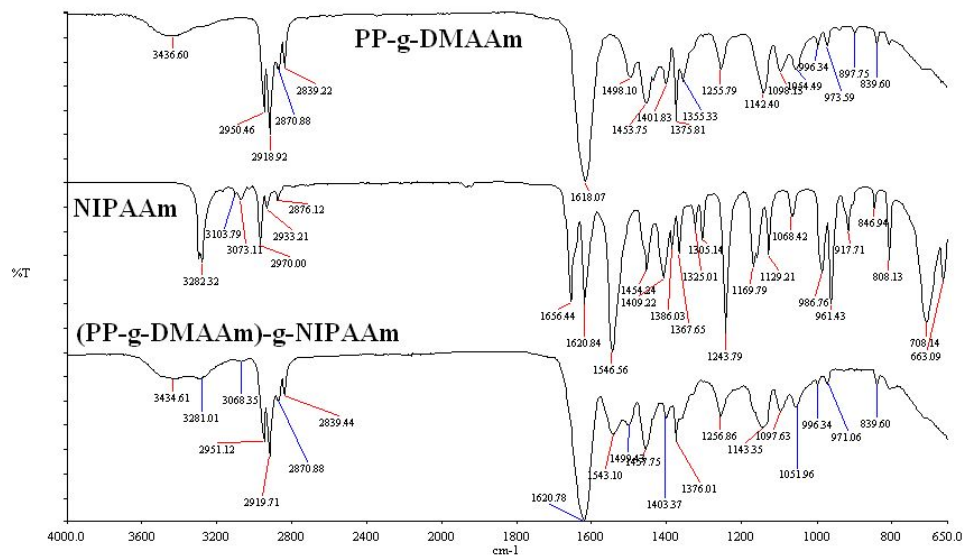


Figura 5.17: FTIR-ATR comparativo del injerto de NIPAAm sobre PP-g-DMAAm.

Grupo funcional	No. de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración asignada
Nitrógeno de amida	3281	$\nu$ NH de NIPAAm
	3068	$\nu$ NH de NIPAAm
	1256	$\nu$ C-N
Carbonilo	1620	$\nu$ C=O
Éter	1097	$\nu_{as}$ C-O-C
Metilos y metilenos	2951	$\nu_{as}$ -CH <sub>3</sub>
	2919	$\nu_s$ -CH <sub>3</sub>
	2870	$\nu_s$ -CH <sub>2</sub> -
	2839	$\nu_s$ -CH <sub>2</sub> -
	1376	$\nu_s$ -CH <sub>3</sub>
	1170	isopropil
	1143	<i>gem</i> -CH <sub>3</sub>

Cuadro 5.3: Asignación de las bandas más representativas de infrarrojo de (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm.

### 5.5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido

Para comparar los cambios que presenta el PP al ser injertado se obtuvieron tres termogramas: PP, PP-g-DMAAm con 100 % de injerto y el injerto binario (PP-g-DMAAm, 32 %)-g-NIPAAm, 210 %.

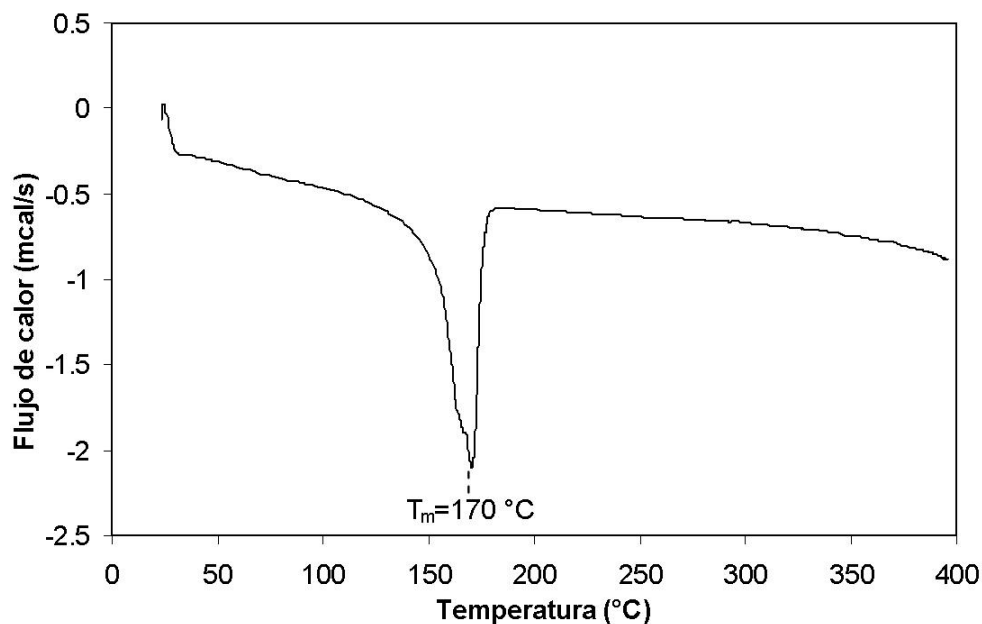


Figura 5.18: Termograma de DSC para el PP.

El termograma del PP (Fig. 5.18) muestra a alta temperatura una transición endotérmica en 170 °C, que corresponde a la  $T_m$  del PP.

Al injertar la DMAAm sobre el PP se obtuvo un termograma (Fig. 5.19), el cual presenta dos transiciones endotérmicas. La primera transición se observa en 110 °C, y representa la  $T_g$  de la DMAAm injertada en la matriz polimérica, ya que la  $T_g$  de homopolímero de DMAAm se encuentra entre 90 y 126 °C. La segunda transición que se observa es la  $T_m$  del PP la cual se mantuvo en 170 °C. Este termograma muestra que el injerto de DMAAm permite mantener ciertas propiedades del PP pero ahora se encuentra funcionalizado.

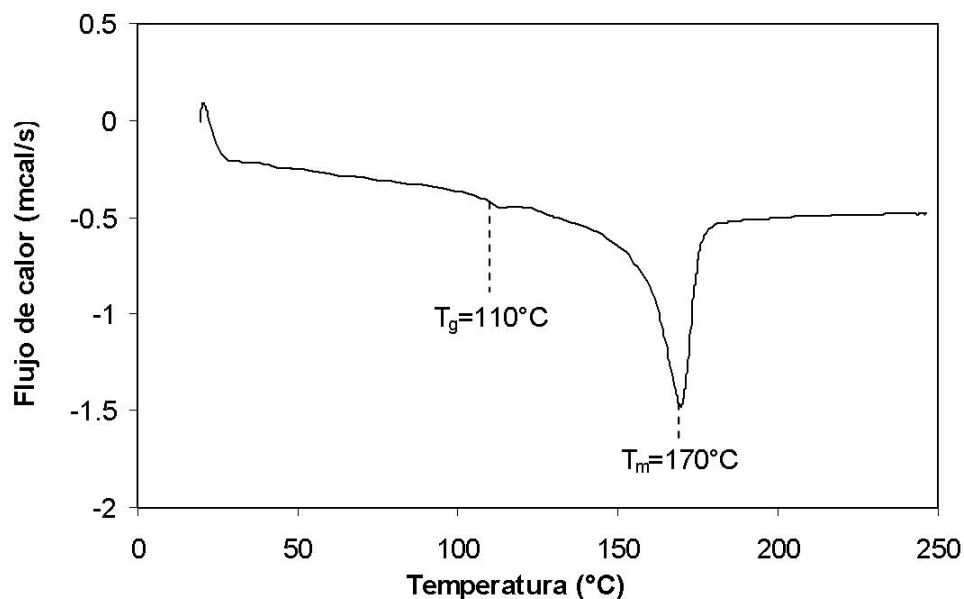


Figura 5.19: Termograma de DSC para el PP-g-DMAAm, 100 %.

El análisis térmico por DSC del injerto binario (PP-g-DMAAm, 21 %)-g-NIPAAm, 210 % (Fig. 5.20) muestra dos transiciones endotérmicas a altas temperaturas. La primera se observa a 130 °C, causada por la  $T_g$  de la NIPAAm; la  $T_g$  del homopolímero de la NIPAAm se encuentra entre 110 y 130 °C dependiendo del grado de polimerización, esta transición se presenta de mayor magnitud que la observada en el primer injerto de DMAAm, esto se debe a que la cantidad de NIPAAm en éste injerto es más alta. La segunda transición es la  $T_m$  del PP en 170 °C, al igual que cuando solo se tenía un monómero injertado, al tener los dos monómeros injertados no se modificó la temperatura de fusión permitiendo obtener un material con propiedades térmica similares a las de los homopolímeros.

### 5.5.3. Análisis termogravimétrico

Los termogramas de los polímeros sintetizados (Fig. 5.21) muestran la estabilidad térmica que se resume en el cuadro 5.4. Los polímeros muestran una buena estabilidad térmica. La temperatura de 10% de pérdida en peso

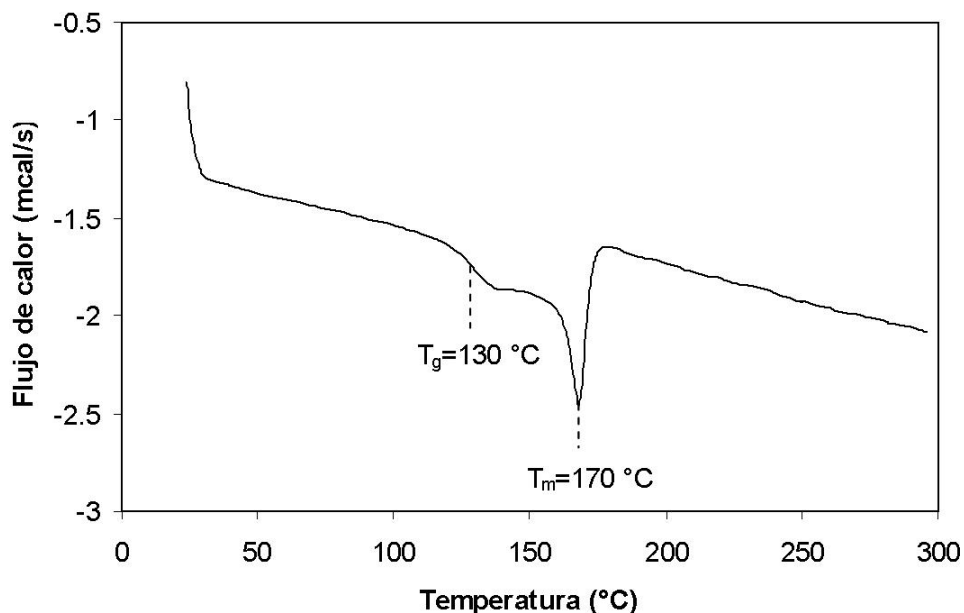


Figura 5.20: Termograma de DSC para el (PP-g-DMAAm, 32 %)-g-NIPAAm, 210 %.

del PP fue de 428 °C, mientras que para el injerto de DMAAm sobre PP la temperatura del 10% de pérdida en peso fue de 414 °C y esta temperatura para el segundo injerto es de 386 °C. Estos datos muestran que el material sintetizado, tanto en el primer como en el segundo injerto mantiene una estabilidad térmica similar a la que tiene el PP sin injertar. La cantidad de residuo de los polímeros fue de 1.6, 3.1 y 2 % a 480 °C para PP, PP-g-DMAAm y (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm respectivamente. La estabilidad térmica de los polímeros injertados disminuye ya que los grupos funcionales de los monómeros injertados (C=O y -NH) pueden sufrir rupturas más fácilmente que los enlaces C-C o C-H del polipropileno. Todos estos resultados demuestran que la incorporación de DMAAm y NIPAAm dentro de la matriz polimérica mejora la hidrofiliicidad y presenta respuesta a la temperatura manteniendo buena estabilidad térmica.



Polímero	Temperatura (°C) de la pérdida de 10 % en peso	% de residuo
Polipropileno	428	1.6
PP-g-DMAAm	414	3.1
(PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm	386	2

Cuadro 5.4: Comportamiento térmico de los polímeros obtenidos.

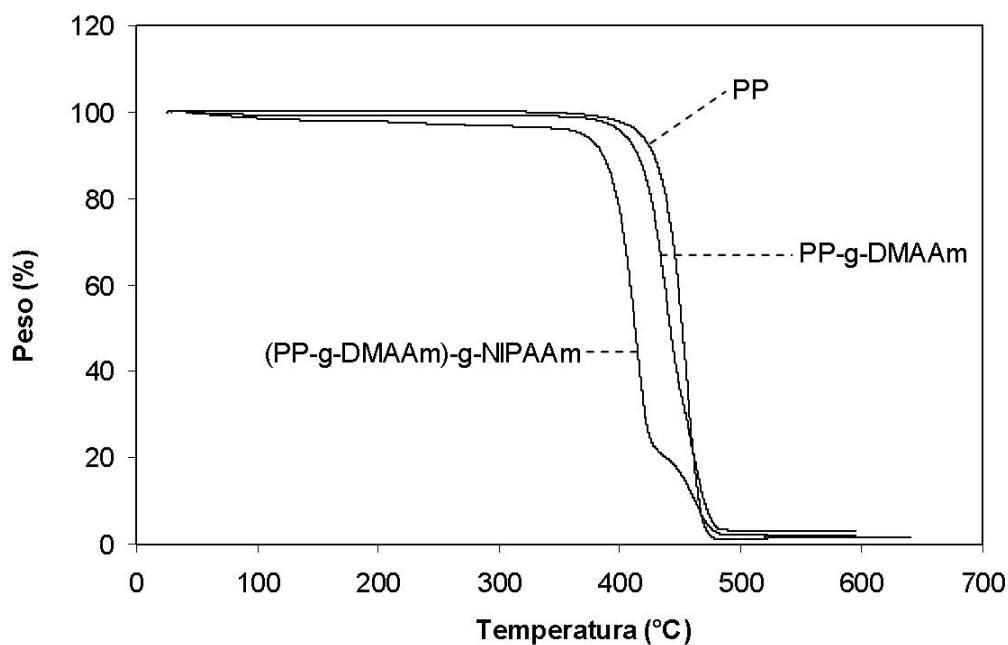


Figura 5.21: TGA para los sistemas obtenidos.

## 5.6. Determinación de la LCST

La temperatura crítica de solución inferior se determinó por tres técnicas diferentes, hinchamiento, DSC y finalmente ángulo de contacto en los cuales se obtuvo una temperatura similar en los tres métodos con diferentes composiciones. La LCST se encontró en el sistema (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm solamente ya que el NIPAAm es el monómero con respuesta a la temperatura. Se observa que la cantidad de NIPAAm con respecto a la DMAAm debe ser de 2.5:1 como mínimo. Si la cantidad de ambos monómeros es la misma

en el sistema injertado sobre PP, la propiedad de respuesta a la temperatura por parte del NIPAAm se pierde, esto se explica ya que el DMAAm es un monómero muy hidrofílico y al tener una cantidad alta comparada con el NIPAAm no permite que el agua pueda ser expulsada del sistema.

### 5.6.1. Determinación por hinchamiento

#### Tiempo límite de hinchamiento

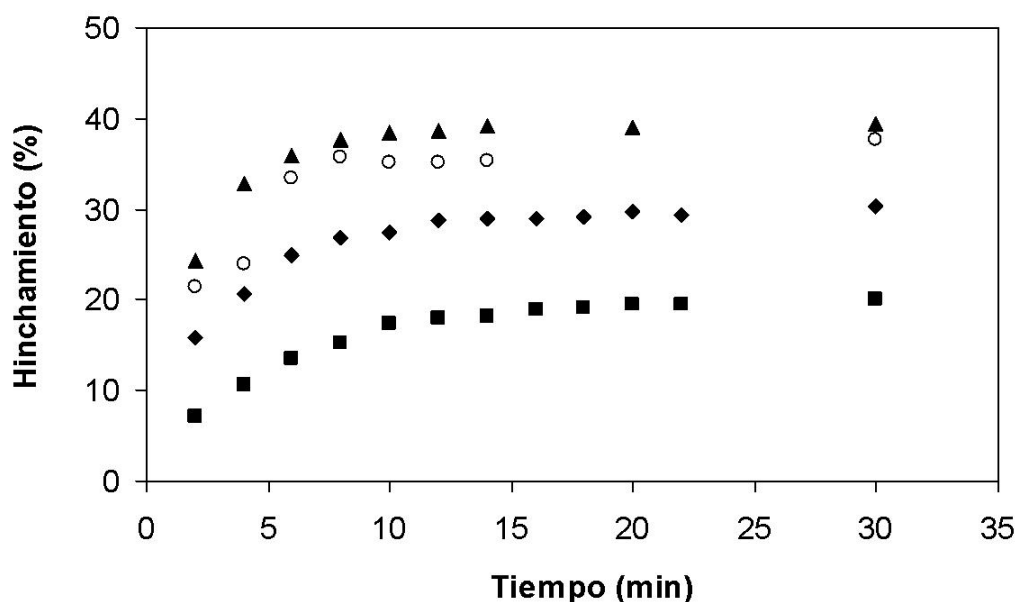


Figura 5.22: Comportamiento del hinchamiento en función del tiempo para injertos de: (PP-g-DMAAm, 35 %)-g-NIPAAm, 75 % (■); (PP-g-DMAAm, 56 %)-g-NIPAAm, 45 % (◆); (PP-g-DMAAm, 76 %)-g-NIPAAm, 67 % (○); PP-g-DMAAm, 100 % (▲).

El tiempo de hinchamiento límite se determinó experimentalmente para varios sistemas con diferentes porcentajes de injerto. La gráfica 5.22 muestra que a mayor cantidad de DMAAm el sistema es más hidrofílico y a mayor cantidad de NIPAAm el polímero disminuye su capacidad de hinchamiento, esto se debe a la naturaleza de los monómeros. En un injerto de 100 %

de DMAAm sobre PP se observa que el hinchamiento es mayor que en los demás sistemas. Este comportamiento corrobora la naturaleza hidrofílica del DMAAm. Por otro lado, el tiempo límite de hinchamiento de los sistemas estudiados (Fig. 5.22), se encuentra en 12 minutos aproximadamente, esto se debe a que la matriz polimérica (PP) es muy hidrofóbica lo cual se contrarrestó con la inserción de DMAAm.

### LCST por hinchamiento

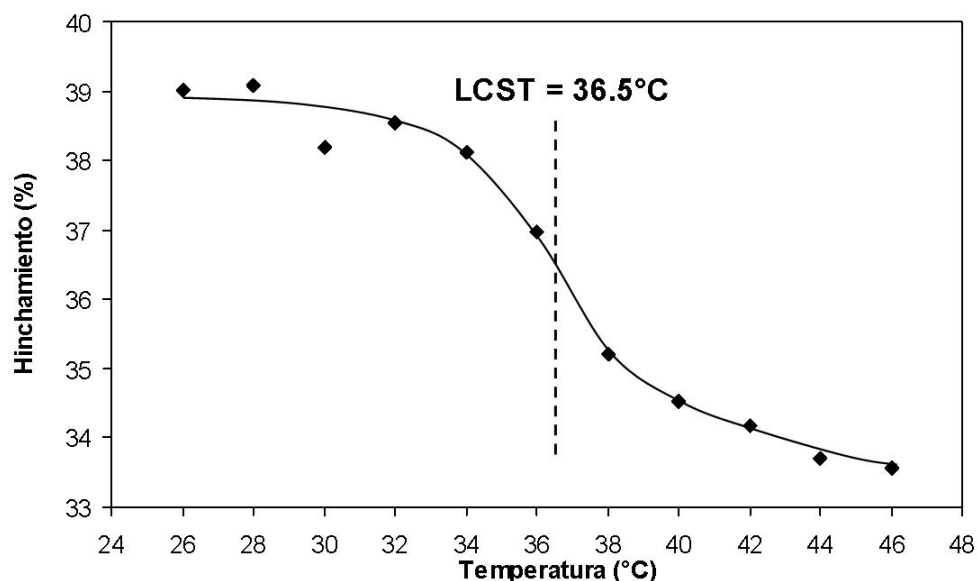


Figura 5.23: Determinación de la LCST de (PP-g-DMAAm, 32%)-g-NIPAAm, 210% por medio de hinchamiento.

Una vez que se obtuvo el tiempo de hinchamiento máximo se determinó la LCST de (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm (Fig. 5.23). Encontrando el valor en 36.5 °C en el cual se observa una disminución de 6% de hinchamiento causado por la transición hidrofílica-hidrofóbica sufrida por la NIPAAm, cabe destacar que la LCST del homopolímero de la NIPAAm se ha encontrado en 32 °C pero al estar copolimerizado con la DMAAm, la LCST eleva su valor ya que el DMAAm tiene una aportación hidrofílica, con lo cual se necesita

de una energía mayor para tener la desorción de agua.

### 5.6.2. Determinación de LCST por DSC

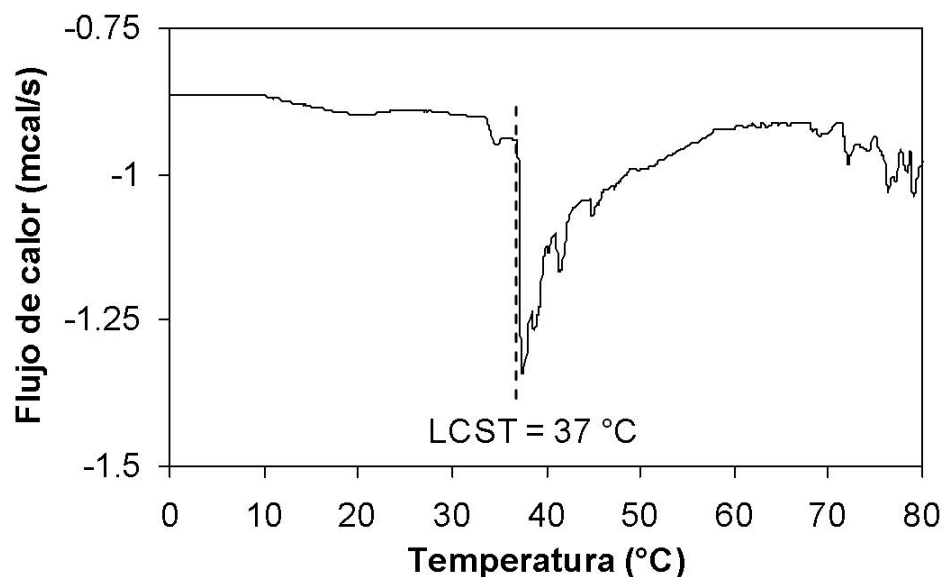


Figura 5.24: Determinación de la LCST de (PP-g-DMAAm, 32 %)-g-NIPAAm, 210 % por DSC.

La figura 5.24 muestra los termogramas de DSC para (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm. En ella, la LCST del sistema se observa en 37 °C relacionada con el comienzo de una endoterma. Esta técnica corrobora que la LCST de la NIPAAm fue modificada por la copolimerización con DMAAm.

### 5.6.3. Determinación de LCST por ángulo contacto

En un sistema de (PP-g-DMAAm, 100 %)-g-NIPAAm 260 % se obtuvo una LCST de 36.5 °C con ángulo de contacto (Fig. 5.25), esto significa que la presencia de DMAAm en este polímero afecta significativamente la LCST, sin embargo se observó que el DMAAm favorece un carácter hidrofílico

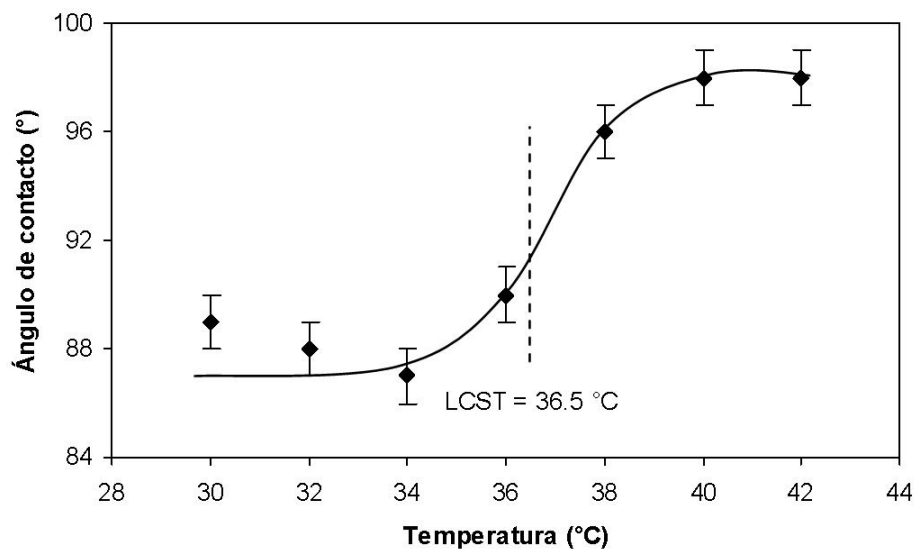


Figura 5.25: Determinación de la LCST de (PP-g-DMAAm, 100%)-g-NIPAAm 260 % por ángulo de contacto.

en este material. Cabe destacar que el injerto de NIPAAm en este sistema es de 260 %, lo cual representa un porcentaje alto en cuanto modificación de polímeros. Los datos mostrados son el promedio de las mediciones realizadas en diferentes partes de la película, ya que no es totalmente homogénea.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se logró la síntesis de un nuevo copolímero de injerto binario en dos pasos. El primer paso (DMAAm sobre PP) se realizó por el método de preirradiación oxidativa.

El segundo paso (NIPAAm sobre PP-g-DMAAm), también se realizó por el método de preirradiación oxidativa, logrando obtener los injertos esperados.

Se caracterizaron los copolímeros de injerto obtenidos, observando por espectroscopia de infrarrojo para el sistema PP-g-DMAAm la aparición de la banda de carbonilo en  $1615\text{ cm}^{-1}$  confirmando el injerto, y para el sistema (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm la aparición de las bandas en  $3281$  y  $3068\text{ cm}^{-1}$  del enlace N-H de la NIPAAm.

El valor de LCST se determinó por tres métodos diferentes: hinchamiento y ángulo de contacto, dando como resultado  $36.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y para DSC se presentó la LCST a  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Se estudiaron sistemas poliméricos con una relación 1:1 de DMAAm/NIPAAm en los cuales no se encontró que se tuviera respuesta a la temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido muestran que la temperatura de fusión del polipropileno ( $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) no se modifica cuando se le injerta DMAAm y NIPAAm, se observaron transiciones endotérmicas debido a las temperaturas de transición vítrea de ambos monómeros.

El análisis termogravimétrico indicó que la estabilidad térmica del copolímero de injerto binario disminuyó 42 °C comparada con el PP sin injertar.

# Bibliografía

- [1] Bhattacharyaa A.; *Prog. Polym. Sci.*; 2000; 25, p 371-401.
- [2] Jeong B., Gutowska A.; *Trends Biotechnol*; 2002; 20, p 305-311.
- [3] Kikuchi A., Okano T.; *Prog. Polym. Sci.*; 2002; 27, p 1165-1193.
- [4] Qiu Y., Park K.; *Adv. Drug. Deliv. Rev.*; 2001; 53, p 321-339.
- [5] Okano T., editor. San Diego, CA: Academic Press; 1998.
- [6] Gil E.S., Hudson S.M.; *Prog. Polym. Sci.*; 2004; 29, p 1173-1222.
- [7] Bhattacharyaa A., Misra B.; *Prog. Polym. Sci.*; 2004; 29, p 767-814.
- [8] Painter, P.C. Fundamentals in polymer science. Segunda edición. CRC Press. 1997
- [9] Stevens M. P.; Polymer Chemistry; Tercera edición; Oxford University Press, 1999.
- [10] Misra B., Jassal J. y Pande C.; *Ind. J. Chem.*; 1978; 16A, p 1033-1035.
- [11] Misra B., Dogra R. y Kaur I.; *J. Polym. Sci. Polym Chem.*; 1980; 18, p 341-344.
- [12] Russel K.; *Prog. Polym. Sci.*; 2002; 27, p 1007-1038.
- [13] Kubota H., Suka I.G. y Kuroda S.; *Eur. Polym. J.*; 2001; 37, p 1367-1372.
- [14] Woods, R. J.; Applied radiation chemistry: Radiation processing; John Wiley & Sons, Inc.

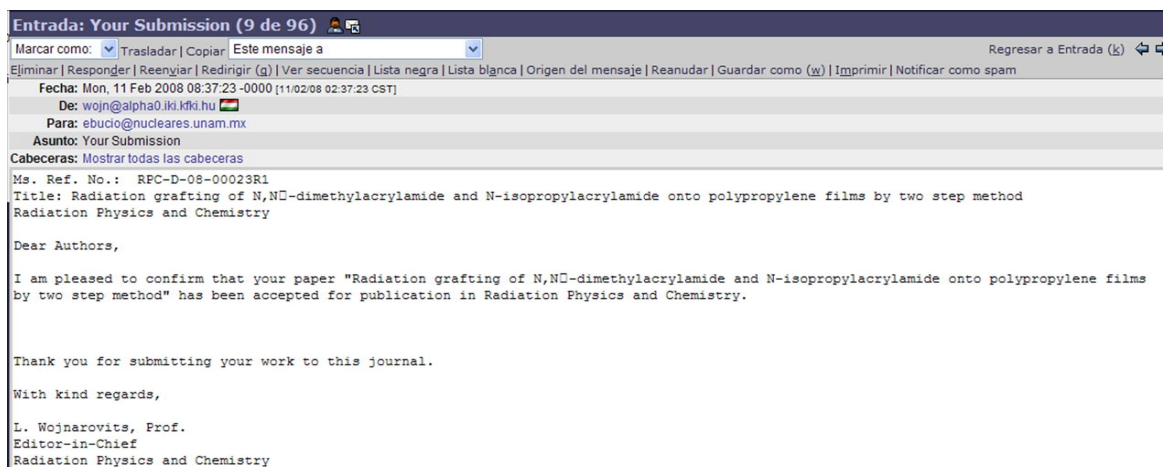


- [15] Wilson J. E.; Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics; Marcel Dekker, Inc., 1974.
- [16] Dimitrov I., Trzebicka B.; *Prog. Polym. Sci.*; 2007; 32(c), p 1275-1343.
- [17] Corradini P.; *J. Polym. Sci. Part A*; 2004; 42, p 391-395.
- [18] Liang L., Xiangdong F., Loni P. y Vish V.; *J. Memb. Sci.*; 1999; 162, p 235-246.
- [19] Choi Y., Yamaguchi T. y Nakao S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 2000; 39, p 2491-2495.
- [20] Hosoya K., Kubo T., Tanaka N. y Haginaka J.; *J. Pharm. Biomed. Anal.*; 2003; 30, p 1919-1922.
- [21] Magoshi T., Ziani-Cherif H., Ohya S., Nakayama Y. y Matsuda T.; *Langmuir*; 2000; 18, p 4862-4872.
- [22] Ali A. S.; *Eur. Polym. J.*; 1997; 33 (8), p 1281-1284.
- [23] Chen J., Hoffman A. S.; *Rad. Phys. and Chem.*; 1999; 55, p 87-92.
- [24] Hatakeyama, T. Thermal analysis. Fundamentals and applications to polymer science. John Wiley and Sons. 1994.
- [25] Rubinson, Kenneth A. Análisis instrumental. Primera edición. Prentice Hall. 2001
- [26] Otake, K., Inomata, H., Konno, M., y Saito, S.; *Macromolecules*; 1990; 23, p 283-289.
- [27] Xian-Zheng, Z., Yi-Yan, Y., Tai-Shung, C. y Kui-Xiang, Ma.; *Langmuir*; 2001; 17, p 6094-6099.
- [28] Nakanishi, Koji. Infrared Absorption Spectroscopy. Primera edición. Holden-Day, Inc. 1962
- [29] Hopwood F. L. y Phillips J. T.; *Proc. Phys. Soc.*; 1938; 50, p 438-450.
- [30] [www.ksvinc.com/contact\\_angle.htm](http://www.ksvinc.com/contact_angle.htm)

# Apéndice A

## Artículo

Este trabajo fue aceptado para su publicación el 11 de febrero de 2008 en la revista *Radiation Physics and Chemistry*.



# Radiation grafting of *N,N'*-dimethylacrylamide and *N*-isopropylacrylamide onto polypropylene films by two step method

A. Contreras-García, G. Burillo, R. Aliev, E. Bucio\*

*Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, MEXICO*

---

\* Corresponding author: Tel.: 52 (55) 56224674; fax: 52 (55) 56162233.

*E-mail address:* [ebucio@nucleares.unam.mx](mailto:ebucio@nucleares.unam.mx)

## Abstract

PP films were modified by the consecutive grafting of DMAAm and NIPAAm (two step method) using preirradiation method with gamma-rays. The effect of absorbed dose, monomer concentration and reaction time on the degree of grafting was determined. The grafted samples were verified by the FTIR-ATR spectroscopy; thermal properties were analyzed by DSC and the stimuli-responsive behavior was studied by swelling and contact angle in water as well as DSC. Thermoresponsive films of (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm presented a LCST at 36.5 °C.

**Keywords:** Polypropylene, *N,N'*-dimethylacrylamide, *N*-isopropylacrylamide, Radiation grafting, LCST

## 1. Introduction

Polymers are an important class of materials for pharmaceutical and biotechnological applications. There are many examples of how and where we take advantage of macromolecules from controlled drug delivery to carriers for cell and tissue transplantation (Göpferich, 2008). “Intelligent” or smart polymers have been developed as stimuli-responsive materials, which can undergo volume changes in response to changes in temperature and pH. These unique characteristics are of great interest in drug delivery, cell encapsulation and tissue engineering (Fu-Jian et al., 2006, Hoffman 2000). Polypropylene (PP) is widely used in many engineering, biomedical applications, and by appropriate surface treatments, PP can be rendered biocompatible with antimicrobial properties. PP is one of the widely used biostable sutures due to its optimum tensile strength and low level of tissue reaction as compared to other sutures; however, the microbial infection on the suture site often has been observed to

lead to the deterioration of the wound, and related complications especially where post-surgical care is not well taken up (Gupta 2006).

*N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) has been extensively investigated to develop temperature responsive intelligent surface and interfaces because of its specific advantages (Gil and Hudson, 2004); its thermosensitive characteristic has been widely studied in the field of drug delivery, tissue engineering or for the reversible immobilization of biomolecules (Klouda and Mikos, 2008, and Farquet 2007). In principle, the LCST of a given polymer can be “tuned” as desired by variation in hydrophilic or hydrophobic co-monomer content by incorporation of hydrophobic or hydrophilic moieties (Kumara, 2007). The influence of LCST of NIPAAm by random copolymerization with hydrophilic and hydrophobic monomers was investigated by varying the mole fractions between NIPAAm and incorporated monomers; for example, when ionizable groups such as acrylic acid (AAc) or *N,N'*-dimethylacrylamide (DMAAm) are copolymerized with NIPAAm, the LCST of NIPAAm shows a discontinuous alternation or even disappeared at the  $pK_a$  of the ionizable groups. The DMAAm is miscible with several co-monomers and, despite the replacement of the two hydrogen atoms in acrylamide by methyl groups; the hydrophilicity is known to be retained. This linear poly(DMAAm) is water soluble and no upper or lower critical solution temperatures in aqueous poly(DMAAm) have been detected within the interval 0-200 °C (Liu et al., 1996). DMAAm was grafted onto PP films by preirradiation grafting (Chen et al., 1999).

Radiation grafting is a well known method of polymeric materials modification for diverse practical applications including the biomedical ones (Woods and Pikaev, 1994, Lee et al., 1995; Shtanko et al., 1999; Irwan et al., 2003; Ebara et al., 2006; Uhlmann et al., 2006; Bucio and Burillo, 2007; Geismann et al., 2007; Ruiz et al., 2007; Wang et al., 2007), because the conventional grafting polymerization technique requires introduction of chemically reactive groups in the modified polymers. Radiation grafting by two step process is an excellent method for control of grafting containing onto polymeric films, (Bucio et al., 2002; Chen et al., 2006).

In this paper we reported the grafting of DMAAm and NIPAAm onto PP films by two step method, and their thermoresponsive behavior that has never been investigated before.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials.

Polypropylene films (PP) from PEMEX (Mexico), 60  $\mu\text{m}$  thickness and 1 x 5 cm in size were washed in methanol for 2 h and then dried in vacuum to a constant weight. *N,N'*-dimethylacrylamide (DMAAm, 99%) and *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm, 97%) from Aldrich Chemical Co. USA were purified by vacuum distillation and recrystallized from hexane/toluene (1/1, v/v) solution respectively. Hexane, toluene, and methanol from Baker were used as received.

### 2.2. Grafting

PP films were exposed to  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -source (Gammabeam 651 PT, MDS Nordion) in the presence of air, at room temperature, at a dose rate of 12.8  $\text{kGy h}^{-1}$  and doses between 10 to 100  $\text{kGy}$ . The irradiated films were placed in glass ampoules which contained aqueous solution of DMAAm (2  $\text{mol L}^{-1}$ ). The ampoules with samples in the monomer solutions were

filled with argon to remove air, and then they were sealed. The ampoules were heated at different temperatures and reaction time. To extract the residual monomer and homopolymer that could be formed and occluded in the films during the grafting, the samples were washed with water for 24 h. Then samples were dried under vacuum to a constant weight. Grafting of NIPAAm onto PP-g-DMAAm (second step) was carried out with the same procedure and the dose rate with doses between 10 to 70 kGy. In this case, the monomer concentration, reaction temperature and reaction time were 1 mol L<sup>-1</sup>, 60 °C and 0.5 - 4 h, respectively. The grafting yield ( $Y_g$ ) was calculated by the equation:

$Y_g$  (%) = 100[( $W_g - W_o$ ) /  $W_o$ ], where  $W_o$  and  $W_g$  are weights of the initial and grafted films, respectively (first step). For NIPAAm grafting,  $W_o$  is the PP-g-DMAAm weight and  $W_g$  is the grafted one (second step).

### 2.3. Characterization

FTIR-ATR spectra of the starting and modified polymeric films were analyzed using a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer. Swelling behavior of the dried grafted samples was analyzed by their immersion in distilled water at room temperature until a limited swelling. The swelling percentage was determined gravimetrically and calculated by the equation: Swelling (%) = 100 [( $W_s - W_o$ ) /  $W_o$ ], where  $W_o$  and  $W_s$  are weights of the initial and swollen films, respectively. The Lower Critical Solution Temperature (LCST) of the grafted films was determined by changes in the limited swelling of the samples immersed in distilled water at various temperatures from 30 to 46 °C for 1 h and neutral pH, as well by measurements of the contact angle of water on these samples surface (KRÜSS, DSA 100, Germany). The LCST was also determined by the Differential Scanning Calorimetry (DSC 2010 calorimeter, TA Instruments, USA) in samples swelled in water, and at the heating velocity of 2 °C min<sup>-1</sup>. The onset point of the endothermal peak was used for the LCST determination.

## 3. Results and Discussion

It is known that radiation grafting of some acrylic monomers, including acrylamide and its derivatives, is accompanied by essential homopolymerization of these monomers (Woods and Pikaev, 1994). Our preliminary experiments showed that undesirable process of the DMAAm homopolymerization can be decreased by using of relatively low concentration of this monomer, and the 2 mol L<sup>-1</sup> was chosen.

Dependence of DMAAm grafting on temperature (Fig.1) showed sufficient grafting yield at 60 °C with low homopolymerization. But at 70 °C the grafting process was complicated with essential formation of homopolymer. Therefore, 60 °C was used in all grafting procedures as the optimal temperature. It is known that by the polymers irradiation in the presence of air, the peroxides and hydroperoxides are formed which decompose with temperature to give macroradicals for the grafting initiation but peroxides require a higher temperature (>80 °C) for dissociation as compared with hydroperoxides (Woods and Pikaev, 1994). Therefore, it is possible to suppose that only radicals formed by the thermal decomposition of the hydroperoxides at lower temperature serve as the active sites for graft polymerization. Nevertheless, in our case the grafting efficiency was sufficiently high at 60 °C, and this process practically was not complicated by the monomers homopolymerization.

Kinetics of the DMAAm grafting (Fig.2) essentially depended on the preirradiation dose. These data show that dose of 10 kGy is quite enough for the efficient grafting. At 100 kGy the

grafting yield was considerably higher but this process was also complicated with the monomer homopolymerization.

Fig.3 shows an efficient grafting of NIPAAm onto PP-g-DMAAm. It should be noted that this process given conditions was practically not complicated with the monomer homopolymerization up to  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , but at higher concentration the grafting efficiency decreased due to NIPAAm homopolymerization.

Grafting of NIPAAm onto hydrophylic PP-g-DMAAm occurred with essential higher efficiency (Fig.4) as compared with the DMAAm grafting onto starting hydrophobic PP (Fig. 2). This fact can be explained in the following way. The hydrophobic PP practically did not swell in the aqueous solutions of DMAAm but the hydrophylic PP-g-DMAAm swelled well in the NIPAAm aqueous solutions that resulted in the higher efficiency of grafting.

Fig. 5 shows essential difference in spectra of the starting and modified PP. Characteristics absorption bands of PP were  $-\text{CH}_3$  ( $2917$  and  $1457 \text{ cm}^{-1}$ ), but after the DMAAm grafting, the additional peak of the  $-\text{C}=\text{O}$  ( $1618 \text{ cm}^{-1}$ ) appeared. The NIPAAm grafting (second step) resulted in the appearance of three new peaks:  $-\text{NH}-$  ( $3286$ ,  $3073$ , and  $1535 \text{ cm}^{-1}$ ).

The swelling kinetics of the various (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm and PP-g-NIPAAm grafted films (Fig. 6) shows essential contribution of the grafted poly(DMAAm) concentration in the swelling increase, and the equilibrium swelling was reached in less than 15 min for all samples.

The typical temperature-dependent swelling for thermosensitive grafted compositions with drastic swelling decrease at  $36.5 \text{ }^\circ\text{C}$ , close to the LCST of PNIPAAm coincide the drastic changes of the contact angle at the same temperature (Fig. 7). This LCST was confirmed by the DSC measurements (Fig. 8). Generally, the main reason for this distinctive characteristic of the thermoresponsive films can be attributed to the unique and rapid alternation of the hydrophilic and hydrophobic states. At temperatures below the LCST, the hydrophilic groups of the copolymer films form hydrogen bonds with water molecules.

#### 4. Conclusions

A new thermosensitive grafted compositions of (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm have been prepared by the preirradiation induced graft polymerization by two step method. The optimum grafting temperature was  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , the monomer concentration could be lower than  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Grafting was confirmed by the FTIR. LCST of  $36.5 \text{ }^\circ\text{C}$  was determined by the temperature-dependent swelling of samples in water, and it was confirmed by the contact angle and the DSC measurements.

#### Acknowledgements

The authors wish to express their thanks to S. Castillo-Rojas, S. Ham, F. García and A. Ramírez from ICN-UNAM for technical assistance. This work was supported by DGAPA-UNAM Grant IN200208.

## References

- Bucio, E., Aliev, R., Burillo, G., 2002. Radiation grafting of N,N-dimethylaminoethylmethacrylate and 4-vinylpyridine onto polypropylene by the one- and two-step methods. *Polymer Bull.* 47, 571-577.
- Bucio, E., Burillo G., 2007. Radiation grafting of pH and thermo-sensitive N-isopropylacrilamide and acrylic acid onto PTFE films by two-steps process. *Radiat. Phys. Chem.* 76, 1724–1727.
- Chen, J., Nho, Y.C., Kwon, O.H., Hoffman, A.S., 1999. Grafting copolymerization of acrylamides onto preirradiated PP films. *Radiat. Phys. Chem.* 55, 87-92.
- Chen, S., Wu, G., Liu, Y., Long, D., 2006. Preparation of poly(acrylic acid) grafted multiwalled carbon nanotubes by a two-step irradiation technique. *Macromolecules.* 39, 330-334.
- Ebara, M., Hoffman, J.M., Hoffman, A.S., et al., 2006. Switchable surface traps for injectable bead-based chromatography in PDMS microfluidic channels. *Lab. on a chip* 6, 843-848.
- Farquet, F., Padeste, C., Solak, H.H. Gürsel, S. A., Scherer, G.G., Wokaun, A., (2007). EUV lithographic radiation grafting of thermo-responsive hydrogel nanostructures. *Nucl. Instr. and Meth. B* 265, 187–192.
- Fu-Jian, X., En-Tang, K., Koon-Gee, N., 2006. pH- and temperature-responsive hydrogels from crosslinked triblock copolymers prepared via consecutive atom transfer. *Biomaterials.* 27, 2787–2797.
- Geismann, C., Yaroshchuk, A., Ulbricht, M., 2007. Permeability and electrokinetic characterization of poly(ethylene terephthalate) capillary pore membranes with grafted temperature-responsive polymers. *Langmuir.* 23, 76-83.
- Gil E.S, Hudson S.M, 2004. Stimuli-reponsive polymers and their bioconjugates. *Prog. Polym. Sci.* 29, 1173–1222.
- Göpferich, A., 2008. Interactive polymers for pharmaceutical and biomedical applications. *Eur. J. Pharm. and Biopharm.* 68, 1.
- Gupta, B., Jaina, R., Anjuma, N., Singh, H., 2006. Preirradiation grafting of acrylonitrile onto polypropylene monofilament for biomedical applications: I. Influence of synthesis conditions. *Radiat. Phys. Chem.* 75, 161–167.
- Hoffman, A. S., 2000. Bioconjugates of intelligent polymers and recognition proteins for use in diagnostics and affinity separations. *Clinical Chem.* 46, 1478–1486.
- Irwan, G.S., Kuroda, S., Kubota, H., et al., 2003. Photografting of N-isopropylacrylamide on polyethylene film in mixed solvents composed of water and organic solvent. *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 458-463.
- Klouda, L., Mikos, A.G., 2008. Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 68, 34-45.
- Kumara, A., Srivastava, A., Galaev, I.Y., Mattiasson, B., 2007. Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications. 32, 1205-1237.
- Lee, Y.M., Ihm, S.Y., Shim, J.K., et al., 1995. Preparation of surface-modified stimuli-responsive polymeric membranes by plasma and ultraviolet grafting methods and their riboflavin permeation. *Polymer.* 36, 81-85.
- Liu, Y., Huglin, M.B., Mao, R., Holmes, P.A., 1996. Characteristics of copolymerizations involving dimethylacrylamide and swelling behaviour of the copolymers in water. *Polymer.* 37, 5069-5075.
- Ruiz, J.C., Burillo, G., Bucio E., 2007. Interpenetrating thermo and pH stimuli-responsive polymer networks of PAAc/PNIPAAm grafted onto PP. *Macromol. Mater. Eng.* 292, 1176–1188.

- Shtanko, N. I., Kabanov, V.Y., Apel P.Y., Yoshidam M., 1999. The use of radiation-induced graft polymerization for modification of polymer track membranes. Nucl. Instr. and Meth. B. 151, 416-422.
- Uhlmann, P., Ionov, L., Houbenov, N., et al. 2006. Surface functionalization by smart coatings: Stimuli-responsive binary polymer brushes. Prog. Org. Coat. 55, 168-174.
- Wang, X.L., McCord, M.G., 2007. Grafting of poly(N-isopropylacrylamide) onto nylon and polystyrene surfaces by atmospheric plasma treatment followed with free radical graft copolymerization. J. Appl. Polym. Sci. 104, 3614-3621.
- Woods, R.J., Pikaev, A.K., 1994. Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing. John Wiley & Sons, New York. pp. 288-327.



## Figure legends

- Figure 1. Dependence of DMAAm grafting onto PP as a function of temperature. Monomer concentration of  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , reaction time 6 h, and preirradiation dose 15 kGy.
- Figure 2. Kinetics of DMAAm grafting onto PP. Monomer concentration of  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , preirradiation dose 10 kGy ( $\blacktriangle$ ) and 100 kGy ( $\blacksquare$ ).
- Figure 3. Grafting of NIPAAm onto PP-g-DMAAm (85%) films at different monomer concentrations, reaction time 1 h, and preirradiation dose 10 kGy.
- Figure 4. Grafting of the NIPAAm onto preirradiated PP-g-DMAAm (50% graft) as a function of the reaction time, preirradiation dose 10 kGy, and monomer concentration  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .
- Figure 5. FTIR-ATR spectra of PP (a), PP-g-DMAAm (b), and (PP-g-DMAAm)-g-NIPAAm (c).
- Figure 6. Swelling as function of time, for grafting yields of: (PP-g-DMAAm, 35%)-g-NIPAAm, 75% ( $\blacksquare$ ); (PP-g-DMAAm, 56%)-g-NIPAAm, 45% ( $\blacklozenge$ ); PP-g-DMAAm, 100% ( $\blacktriangle$ ).
- Figure 7. Temperature dependence of the (PP-g-DMAAm, 60%)-g-NIPAAm, 250 % graft, swelling in water at pH 7 ( $\blacklozenge$ ) and water contact angle for (PP-g-DMAAm, 100%)-g-NIPAAm, 265% ( $\blacksquare$ ).
- Figure 8. DSC thermogram of the (PP-g-DMAAm, 32%)-g-NIPAAm, 210% graft swelled in water. Velocity of heating of  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

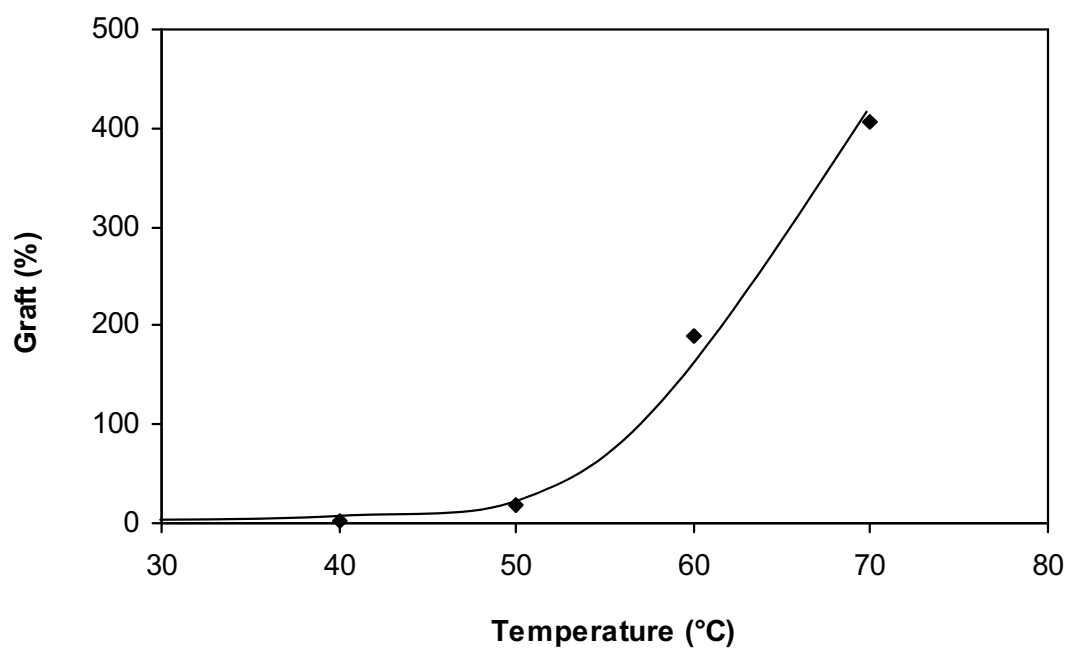


Figure 1

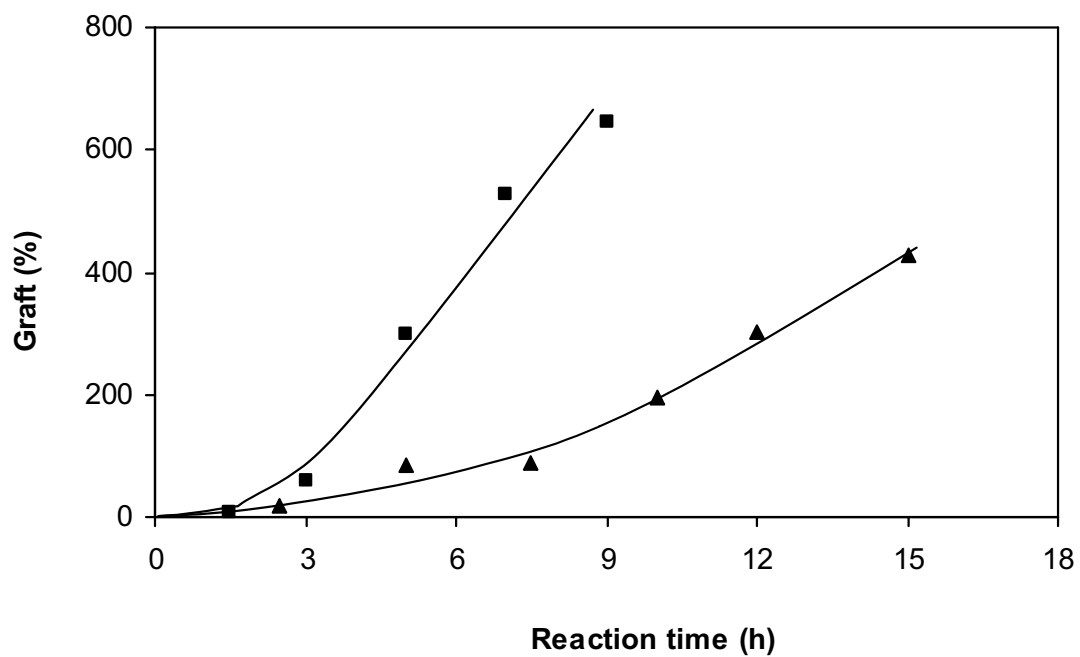


Figure 2

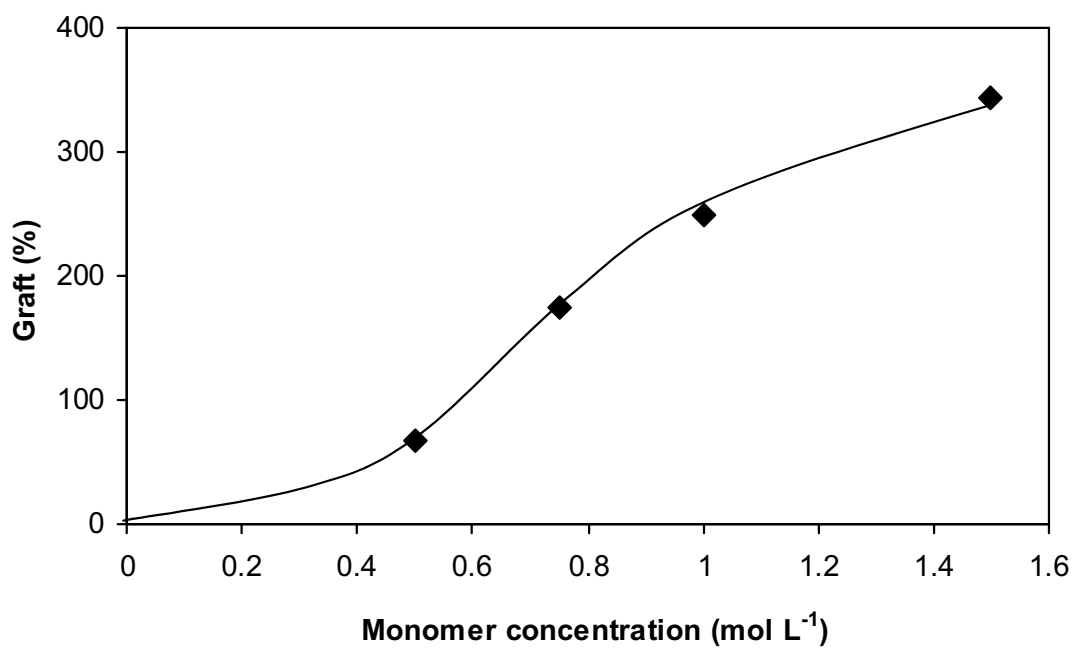


Figure 3

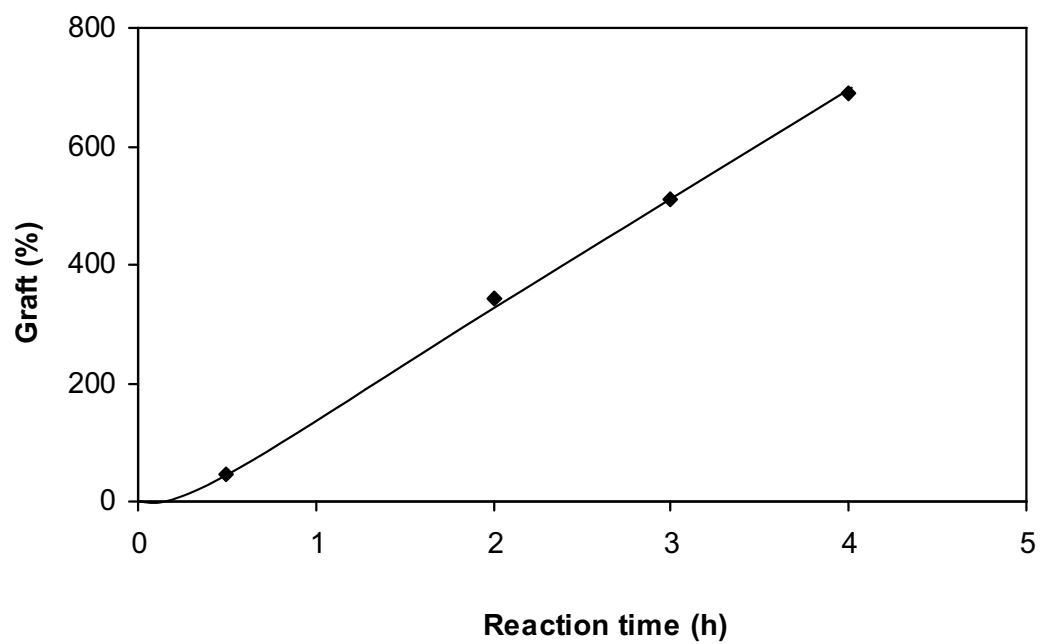


Figure 4

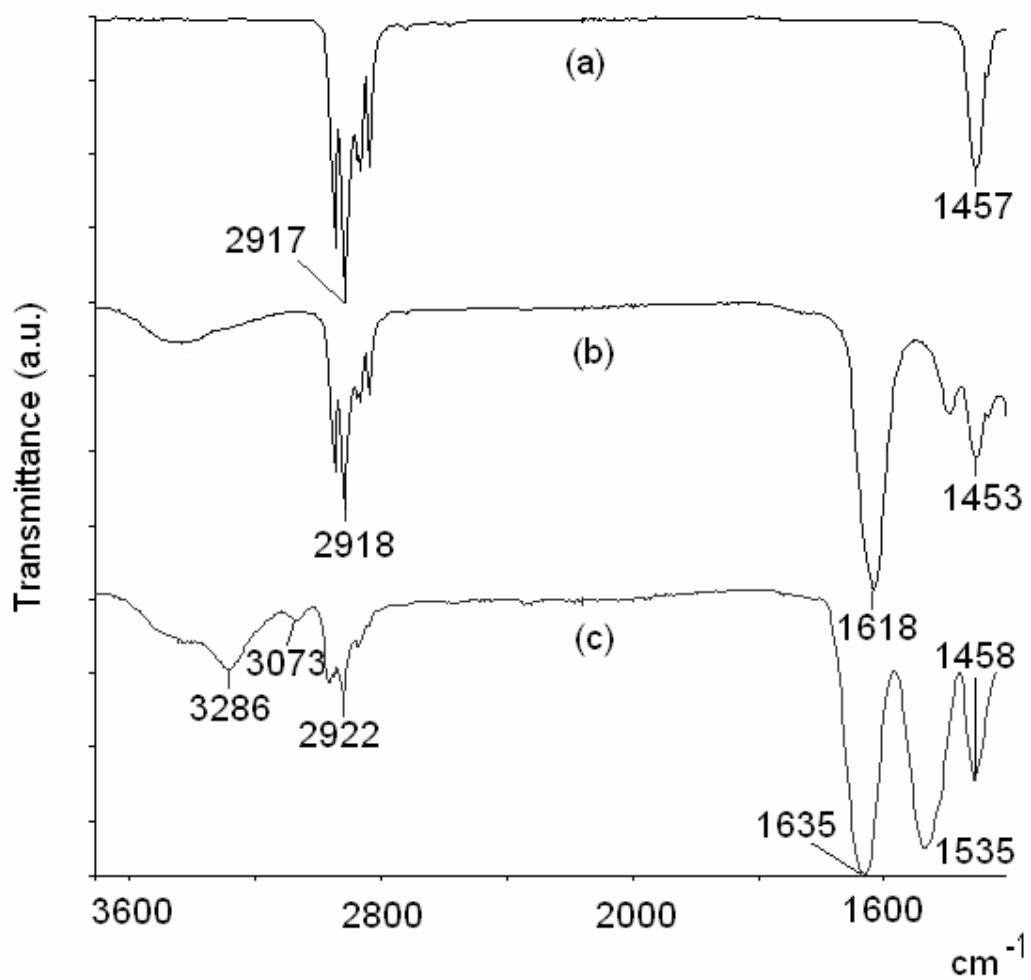


Figure 5

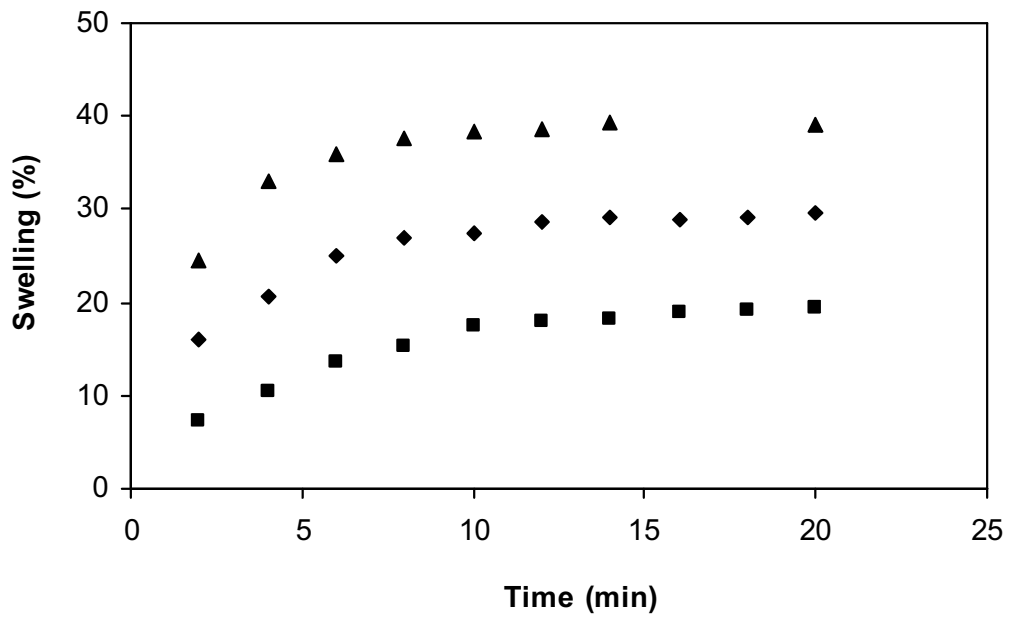


Figure 6

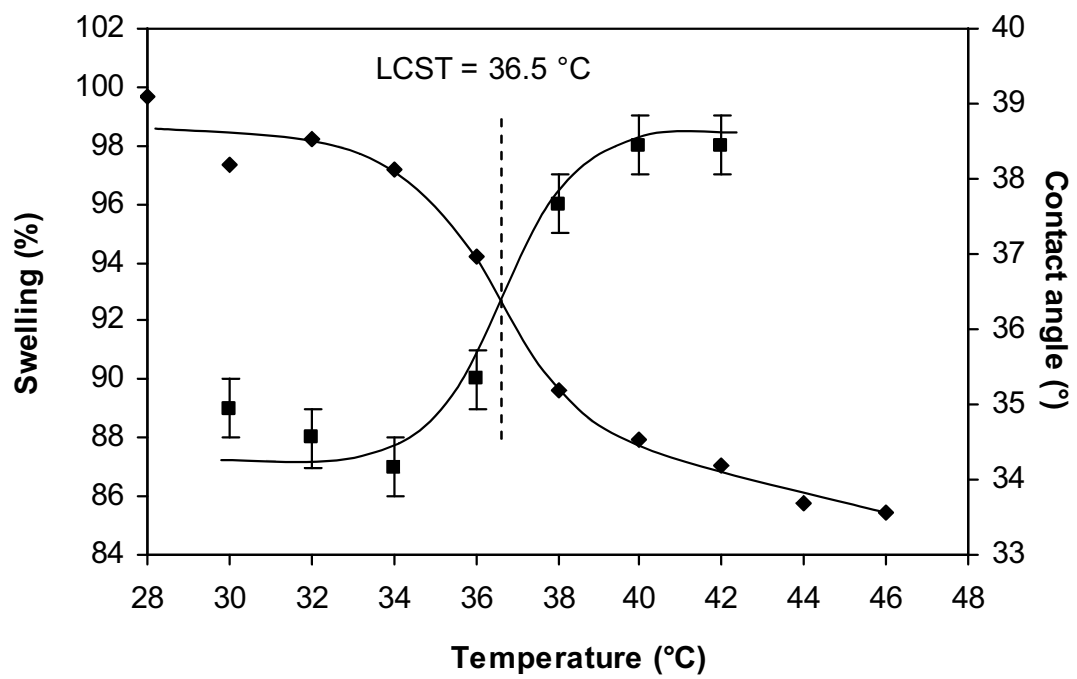


Figure 7



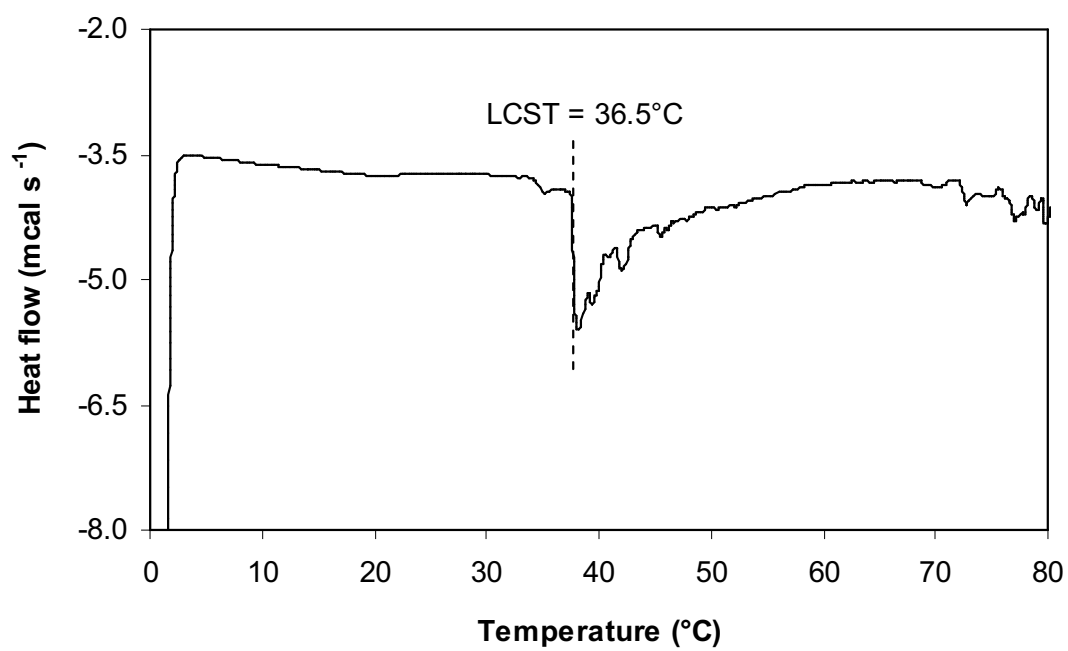


Figure 8