



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**Síntesis y caracterización de los copolímeros
de injerto binarios de poli(ácido acrílico) y
poli(acriloil-L-prolina metil éster) sobre
películas de PP mediante radiación y**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIA

E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

Q. SANDRA LETICIA CASTILLEJOS MOSQUEDA



Tutor: Dra. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

México, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

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

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado durante los estudios de maestría en el programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Al proyecto IN200108, otorgado por DGAPA UNAM por el apoyo brindado para la realización del proyecto de tesis.

A los miembros del comité tutorial, la Dra. Guillermina Burillo Amezcua, la Dra. Larissa Alexandrova Zarubina y el Dr. Emilio Bucio Carrillo por el apoyo, los conocimientos brindados, la ayuda y la paciencia durante todo el tiempo que duraron mis estudios.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la formación académica brindada, así como por el apoyo en cuanto a trámites y financiamiento económico para la asistencia a congresos.

Al Instituto de Investigaciones en Ciencias Nucleares por facilitar las instalaciones para la realización del proyecto de tesis, así como por el préstamo del material bibliográfico.

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

Al Sr. Salvador Ham y la Dra. Susana Castillo por su asistencia técnica en el laboratorio.

Dedicatorias

Con este trabajo culmina una etapa importante en mi camino, por lo que me gustaría agradecer por medio de unas sencillas líneas, a todas las personas que me acompañaron en este trayecto y que dieron la fuerza para seguir.

A mis padres

Óscar y Leticia

Son el pilar y ejemplo de mi vida. Gracias por el apoyo incondicional, por enseñarme que nada en este mundo es imposible y sobre todo por el inmenso amor que toda la vida me han dado.

A mis hermanos

Óscar y Luis

Gracias por ese maravilloso conocimiento de la vida que nunca hubiera obtenido de no ser por ustedes. Por creer en mí, por enseñarme a ser valiente, por toda la alegría que aportan a mi vida y por darme siempre su cariño.

A mis amigas

Karla, Mariana y Érika

Por haberme acompañado todos estos años y por la amistad maravillosa y sincera que sólo personas tan especiales como ustedes pueden ofrecer.

A todos mis amigos

Los viejos amigos, los que sufrieron conmigo el Posgrado de materiales y los que encontré en el laboratorio de macromoléculas

Les agradezco a todos su sinceridad, los buenos consejos, los buenos momentos que hemos pasado y por dejarme ser parte de sus vidas.

A mi corazón

Manuel

Gracias por ese inmenso amor que sientes por mí, por el gran apoyo que me has dado en todos los sentidos de mi vida, por aguantar mis malos ratos, por ser esa persona que con sólo sonreír logra iluminar mis días y por compartir esta vida conmigo.

ÍNDICE

Resumen	1
Summary	2
Introducción	3
Objetivos	7

Capítulo I. Generalidades

1.1 Definiciones generales	8
1.2 Mecanismos de Polimerización	9
1.2.1 Polimerización por condensación (por pasos)	9
1.2.2 Polimerización por adición	10
1.3 Radiación ionizante	12
1.3.1 Rayos gamma (γ)	13
1.3.2 Interacción de la radiación con la materia	14
a) Efecto fotoeléctrico	15
b) Efecto Compton	15
c) Creación de pares	16
1.3.3 Fuentes de radiación	17
1.3.4 Irradiador gamma (γ)	17
1.3.5 Unidades	18
1.4 Obtención de copolímeros de injerto por medio de radiación gamma	19
1.4.1 Método directo	20
1.4.2 Irradiación directa en presencia de vapor	21
1.4.3 Preirradiación oxidativa	21
1.4.4 Preirradiación no oxidativa	22
1.4.5 Factores que inciden en los procesos de injertos por radiación	22
1.5 Modificación de superficies de poliméricas por injerto	23
1.5.1 Reacciones de acoplamiento	23
1.5.2 Injerto de monómeros polimerizados en la superficie	24
1.6 Modificación de matrices poliméricas	24

1.6.1	Modificación de Polipropileno (PP)	26
1.7	Polímeros con respuesta a estímulos externos (polímeros inteligentes)	27
1.7.1	Polímeros con respuesta al pH	29
1.7.1.1	Poli (ácido acrílico)	29
1.7.2	Polímeros sensibles a la temperatura	30
1.7.2.1	Poli (acrilolil-L-prolina metil éster) [Poli(A-ProOMe)]	31
1.7.3	Polímeros con respuesta al pH y a la temperatura	31
1.8	Inmovilización de metales pesados	32
1.9	Aplicación de los polímeros de PAAc y Poli(A-ProOMe)	34
1.10	Técnicas de caracterización de polímeros	37
1.10.1	Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR)	37
1.10.2	Calorimetría Diferencial de Basrrido (DSC)	38
1.10.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	39
1.10.4	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	40

Capítulo II. Desarrollo experimental

2.1	Reactivos y disolventes	42
2.2	Síntesis del monómero acrilolil-L-prolina metil éster	43
2.3	Tratamiento previo de ácido acrílico (AAc)	43
2.4	Síntesis del copolímero de injerto PP-g-(AAc/A-ProOMe) en un paso	44
2.5	Síntesis del copolímero de injerto de (PP-g-AAc)-g-A-ProOMe	45
2.5.1	Preirradiación de las películas de polirpopileno (PP)	45
2.5.2	Injerto de PAAc sobre la película de PP	45
2.5.3	Injerto de PA-ProOMe sobre la película de PP-g-PAAc	46
2.6	Determinación del hinchamiento límite en agua destilada a temperatura ambiente	46
2.7	Determinación de pH crítico	47
2.8	Determinación de la reversibilidad de respuesta al pH	48
2.9	Respuesta a la temperatura	48

2.10 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR)	49
2.11 Análisis Termogravimétrico (TGA)	49
2.12 Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	49
2.13 Prueba de inmovilización de Cu en las películas modificadas	49
2.13.1 Obtención de la curva de calibración	49
2.13.2 Inmovilización de Cu ²⁺ en las muestras problema	50

Capítulo III. Resultados y discusiones

3.1 Estudio del copolímero de injerto de PP-g-(AAc/A-ProOMe)	
3.1.1 Mecanismo de injerto	51
3.1.2 Variación de la razón de dosis	54
3.1.3 Variación del disolvente	55
3.1.4 Variación de la concentración de AAc y A-ProOMe	57
3.1.5 Hinchamiento Límite	59
3.2 Síntesis del copolímero de injerto (PP-g-PAAc)-g-PA-ProOMe	60
3.2.1 Síntesis de las películas PP-g-PAAc	60
3.2.2 Mecanismo de la reacción de injerto de PP-g-PAAc	62
3.2.3 Hinchamiento límite del sistema PP-g-PAAc	64
3.2.4 Mecanismo de reacción para el injerto de A-ProOMe	65
3.2.5 Variación del porcentaje de injerto de PAAc	66
3.2.6 Variación de la concentración de A-ProMe	67
3.2.7 Hinchamiento límite del sistema (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)	68
3.3 pH crítico de PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)), PP-g-PAAc y (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)	69
3.4 Reversibilidad del pH de los sistemas PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)) y (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)	71
3.5 Respuesta a la temperatura de los sistemas: PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)) y (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)	72
3.6 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR)	74
3.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)	77
3.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	80

3.9 Inmovilización de cobre (Cu ²⁺)	82
Conclusiones	88
Bibliografía	91

RESUMEN

En el presente trabajo se expone la síntesis y caracterización de un copolímero de injerto binario soportado en una matriz de polipropileno (PP). Los polímeros injertados poseen la capacidad de cambiar drásticamente ante pequeños cambios en el sistema de: pH [poli ácido acrílico (PAAc)] y de temperatura [poli(acrililoil-L-prolina metil éster) Poli(A-ProOMe)], por lo cual son llamados polímeros inteligentes.

Para llevar a cabo los injertos se utilizó radiación gamma γ , lo que simplifica la síntesis de los copolímeros, ya que no es necesario el uso de iniciadores o catalizadores de la reacción. Se siguieron dos rutas de síntesis con el fin de tener un marco de referencia en cuanto al comportamiento del sistema.

Aunque existen algunos trabajos en los que se ha injertado PAAc y Poli(A-ProOMe) en conjunto, hasta el momento no se han reportado estudios injertándolos en una matriz polimérica hidrofóbica. La innovación que aporta el presente trabajo es que se obtendrá un sistema fácil de manipular, ya que ahora posee un soporte que por sí mismo presenta buenas propiedades mecánicas en comparación con las membranas de gel sintetizadas anteriormente, y dado que se invertirá el orden de inserción de los polímeros, es decir, primero se injertará el PAAc y posteriormente la Poli(A-ProOMe), el costo de síntesis será considerablemente menor.

Los métodos utilizados para sintetizar el sistema fueron, el método directo y el de preirradiación oxidativa. Para el método directo el injerto de PAAc y de Poli(A-ProOMe) se realiza al mismo tiempo, con lo que se obtiene un copolímero al azar. Para el método de preirradiación, primero se irradia la película de PP en presencia de aire, posteriormente se injerta el PAAc y finalmente el injerto de poli(A-ProOMe), obteniéndose, a diferencia del primer caso, un copolímero en bloques.

En el nuevo sistema se encontró un pH crítico entre 6 y 7. En cuanto a la LCST esta se encontró en 19°C para ambos sistemas y se encontró que los sistemas presentan una buena estabilidad térmica, ya resisten temperaturas hasta de 260°C aproximadamente antes de comenzar a degradarse. Dado que en un futuro se pretende utilizar este sistema para la remoción de metales pesados en aguas residuales, se llevaron a cabo pruebas preliminares de inmovilización de cobre, en comparación con trabajos previos, se observó que se obtienen buenos porcentajes de inmovilización de hasta un 30%, lo que da pauta para continuar trabajando en este camino.

SUMMARY

In this work, we undertook to synthesize and characterize a binary grafting copolymer onto PP films. The grafted polymers have the ability of respond with a dramatic property changes to small changes in their environment, Poly acrylic acid (PAAc), it's a pH-responsive polymer while Poly(acryloyl-L-proline methyl ester) [Poly(A-ProOMe)] it's a thermo-responsive polymer.

The graft copolymers where synthesized by gamma radiation, this simplified the process because it is not necessary the addition of any kind of initiator or catalyst for the grafting reaction. Whit the aim of have a frame of reference in terms of system behavior, two different routes of synthesis were carried on.

Even there are some works based on PAAc and Poly(A-ProOMe), until this moment there are not works about this polymers supported onto a hydrophobic polymer matrix. The innovation that this thesis represents, is that we can obtain an easy handled system, because the polymeric matrix gives good mechanical properties to the system, in comparison with those systems, previously synthesized, formed of gel membranes, and given that it will reverse the order of insertion of monomers in the matrix of PP, i.e. first we graft the PAAc and later the Poly(A-ProOMe), the total cost of the synthesis will be lower.

We synthesised the systems trough two different methods, the direct and the preirradiation grafting method. In the direct method the grafting of PAAc and Poly(A-ProOMe) take places at the same time, which gives a random copolymer, but with the peirradiation method, first the PP film is irradiated in air, then grafted PAAc and finally grafted Poly(A-ProOMe), thus obtaining, unlike the first case, a block copolymer.

In the system found a critical pH between 6 and 7. The LCST found in 19°C for both systems and found that the systems have a good thermal stability, because they resist until 260°C before starting to degrade. Given that we expect to use this system as a removal system of metal ions from waste-water, were carried out some preliminary tests of copper immobilization, in contrast with all the previous works, good in immobilization rates of up to 30% were obtained. This gives guidance for further work in this area.

INTRODUCCIÓN

El estudio con el fin de mejorar las características de los polímeros, lo que nos lleva a obtener nuevos materiales con más dureza, elasticidad, maleabilidad, resistencia térmica, propiedades magnéticas y/o eléctricas, se ha desarrollado en los últimos años.

Recientemente se ha puesto mucha atención en los copolímeros de injerto sobre superficies poliméricas hidrofóbicas, ya que son un medio para obtener un material formado de diversos polímeros que conjunta las características que presentan por separado cada uno de los polímeros injertados, y que además tienen la cualidad de tener buenas propiedades mecánicas.

El injerto por medio de radiación gamma¹ (γ) ha sido uno de los procesos que ha ganado terreno ya que en comparación con otros métodos, brinda la posibilidad de modificar cualquier polímero de cualquier naturaleza, tamaño o forma; el injerto puede darse en masa o en la superficie, dependiendo de la energía de radiación utilizada y no es necesario el uso de iniciadores químicos, lo cual lleva a obtener polímeros sin impurezas de ningún tipo.

En los últimos tiempos se ha desarrollado el estudio de los polímeros estímulo-sensibles o “inteligentes”² debido a la versatilidad en cuanto a aplicaciones que presentan. Estos polímeros han sido utilizados en biotecnología, inmovilización de metales y biocompuestos, liberación controlada de fármacos, cromatografía, etc.

El término “inteligentes” se les otorga porque presentan una determinada respuesta cuando se les aplica un estímulo externo como temperatura, pH, luz, campo eléctrico o fuerza iónica. La respuesta se manifiesta en un cambio dramático ya sea en forma, solubilidad, formación de una estructura molecular auto-ensamblada o transiciones sol-gel.³

Dado que los copolímeros de injerto mantienen las características de cada uno de los polímeros involucrados en el sistema, se han desarrollado copolímeros de injerto capaces de presentar respuesta tanto al pH como a la temperatura. Aunque estos sistemas han sido aplicados

¹ Kavanov, V., Y., Kudryavtsev, V., N., (2003), p. 3.

² Kavanov, V., Y., (2000), p. 203.

³ Jeong, B., Gutowska, A.; (2002), p. 305.

principalmente en inmovilización y liberación de fármacos, ya que el cuerpo humano presenta estas dos variables, su campo de aplicación no se limita sólo a esto.

En los últimos tiempos el estudio de la remoción de los iones metálicos que se encuentran en las aguas residuales de algunas industrias, como lo son la industria química, de manufactura y la minería, ha captado la atención debido a que representan no sólo un grave problema para la salud sino también un grave problema para el medio ambiente.

Entre los metales pesados más utilizados debido a su versatilidad, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia, se encuentra el cobre (Cu). Cuando el cobre entra en contacto con el suelo es retenido fuertemente por la materia orgánica. En el agua superficial el cobre puede viajar largas distancias, tanto suspendido sobre las partículas de lodos, en forma de complejos con moléculas orgánicas o como iones libres. Dado que el Cu no se descompone en el ambiente, se puede acumular en plantas y animales. En los humanos, un exceso de cobre en el organismo puede llegar a ocasionar: náusea, vómitos, calambres estomacales o diarrea; así como problemas graves como daños en el hígado y los riñones e incluso puede causar la muerte.

Los métodos convencionales existentes para la remoción de los iones metálicos presentan el problema de no ser del todo eficientes y, en algunos casos, el costo de operación es muy alto. Por lo anterior, se continúa trabajando en sistemas más eficientes, con costos de operación más bajos y que no sean agresivos con el medio ambiente.

Un método alternativo para la remoción de estos metales es por medio de materiales absorbentes capaces de acomplejarlos, como son los sistemas poliméricos que contienen grupos funcionales carbonilos y aquellos capaces de formar puentes de hidrógeno.

Si bien en este campo de inmovilización de metales pesados, la mayoría de trabajos se han basado en hidrogeles debido a que son sistemas que presentan una gran capacidad de absorción de agua, la gran desventaja que presentan estos materiales es que presentan propiedades mecánicas pobres, lo que se traduce en manipulaciones complicadas.

Por lo anterior, los copolímeros injertados en soportes poliméricos han ido ganando terreno en este respecto. En comparación con los hidrogeles, mantienen porcentajes de inmovilización

medios, pero su gran aporte es la ganancia en propiedades mecánicas del sistema. Por lo tanto, se obtienen materiales manejables, durables y se ha demostrado incluso que son reutilizables, lo cual ya en un proceso industrial aporta un ahorro en cuanto a costos de operación.

Para el presente trabajo se eligió sintetizar un copolímero binario de injerto sobre una matriz polimérica capaz de presentar respuesta tanto al pH como a la temperatura. Los monómeros utilizados para llevar a cabo el injerto fueron ácido acrílico (AAc), cuyo polímero es sensible a los cambios de pH, y acrilolil-L-prolina metil éster (A-ProOMe), el polímero de la cual es sensible a la temperatura.

Como soporte polimérico se eligió al polipropileno (PP) debido su amplio intervalo de aplicaciones. Se ha usado en adhesivos, aplicaciones aeroespaciales, agroindustriales, en recubrimientos, como componente de dispositivos biomédicos, electrónicos y automotrices entre otros.

Previamente se han realizado estudios con copolímeros de A-ProOMe y AAc, entre los que podemos mencionar algunos trabajos como el que realizaron Hendri⁴ y colaboradores en el año 2001. Ellos prepararon membranas de gel de A-ProOMe/AAc y estudiaron la permeación de algunos iones metálicos como Li^+ y Cs^{2+} , llegando a la conclusión de que era posible controlar la separación selectiva de metales por medio del cambio en los valores tanto de pH como de temperatura.

En trabajos más recientes, encontramos el de Hasegawa⁵ y colaboradores (2005), en el cual se hizo el estudio de una membrana de gel de A-ProOMe/AAc. Se encontró que era posible obtener la permeación selectiva de Li^+ sobre el Co^{2+} y el Ni^{2+} , usando para esto la capacidad de hinchamiento y colapso de las unidades termo y pH sensibles.

Finalmente nuestro grupo de trabajo realizó la síntesis de un hidrogel tipo peine de PAAc-g-Poli(A-ProOMe),⁶ al cual también se le realizaron algunas pruebas de inmovilización de Cu^{2+} con el fin de conocer si este sistema era viable o no para una posible aplicación en el campo de inmovilización de metales pesados en aguas residuales.

⁴ Hendri, J., *et. al.*, (2001).

⁵ Hasegawa, S., *et. al.*, (2005).

⁶ González, G., (2009).

El principal problema que presentó el sistema citado, fue su manipulación, ya que al estar el hidrogel hinchado, éste se volvía poco manejable y en ocasiones llegó a partirse. Esto demuestra que el sistema no es del todo conveniente para este tipo de aplicación, ya que puede existir un desprendimiento de partes del gel durante el proceso de inmovilización.

Tanto el PAAc como la poli(A-ProOMe) han sido trabajados para la inmovilización de biomoléculas, así como inmovilización de metales pesados para la limpieza de aguas de desecho. Ahora bien, el manejar un sistema en el que se tenga tanto sensibilidad al pH como a la temperatura abre un campo de aplicaciones mucho mayor. Dado que es un sistema versátil, las dos posibles líneas de investigación que saltan a la vista son emplear al sistema para la inmovilización de metales pesados, así como para la inmovilización de biomoléculas.

Con el fin de mejorar el sistema previamente sintetizado en nuestro grupo y seguir trabajando sobre esta línea de inmovilización de iones metálicos, se decidió sintetizar un sistema usando los mismos monómeros pero ahora injertados en una matriz polimérica que le diese el soporte necesario y mejorase su manipulación.

La innovación del presente trabajo, se encuentra en el uso de una matriz polimérica que presente buenas propiedades mecánicas por sí misma, además de que sentará un precedente en cuanto al comportamiento del sistema, ayudando a que futuras investigaciones tengan un punto de partida.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Sintetizar un injerto binario de ácido poliacrílico y poli(acrilóil-L-prolina metil éster) en películas de propileno, mediante radiación ionizante y llevar a cabo pruebas preliminares de inmovilización de Cu^{2+} .

Objetivos particulares:

Síntesis del monómero acrilóil-L-prolina metil éster.

Sintetizar el injerto binario de PAAc y poli(acrilóil-L-prolina metil éster) sobre películas de polipropileno, mediante el método directo y el método de preirradiación oxidativa.

Obtener las condiciones óptimas para la obtención del injerto para ambos métodos.

Comprobar si los sistemas sintetizados presentan respuesta tanto a la temperatura como al pH.

Caracterización de los sistemas formados.

Pruebas de inmovilización del ión Cu^{2+} tanto en el sistema sintetizado en un paso como para el sistema sintetizado en dos pasos.

CAPÍTULO I.

Generalidades

1.1 Definiciones generales

Un polímero es un compuesto de alto peso molecular formado por la repetición de unidades químicas simples llamadas monómero¹. Al unir dos o tres monómeros diferentes o unidades repetitivas durante la polimerización, es posible obtener polímeros con nuevas propiedades. Para alcanzar este objetivo se han fabricado diferentes tipos de copolímeros.

Se les llama *copolímeros* a los polímeros conformados por dos o más unidades monoméricas, químicamente diferentes. De acuerdo al arreglo estructural de la cadena del polímero existen varios tipos de copolímeros, como los que se presentan en la figura 1.1.

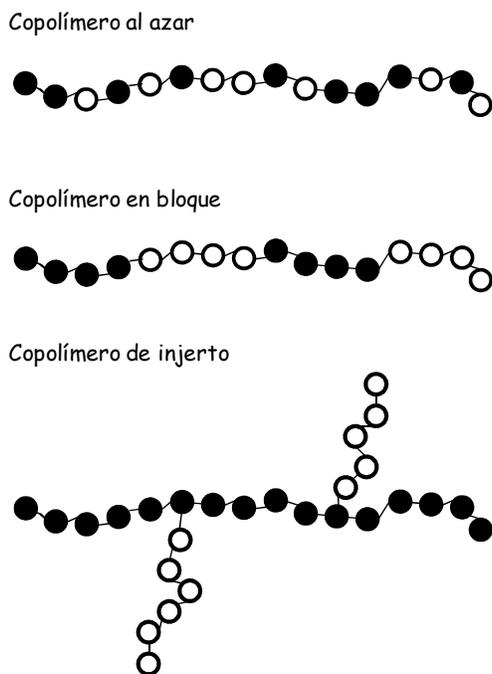


Figura 1.1 Estructuras de los copolímeros al azar, en bloque y de injerto.

Los polímeros formados por unidades monoméricas distribuidas en una forma aleatoria a lo largo de la cadena se les llama copolímeros al azar; los copolímeros en bloque se conforman por dos o

¹ Chapiro, A., (1961), p.p. 596.

más macromoléculas unidas vía una de sus cadenas terminales y un copolímero de injerto es un polímero compuesto por dos o más partes poliméricas diferentes, puede considerarse como el resultado de la combinación de dos macromoléculas químicamente diferentes.

1.2 Mecanismos de polimerización

Dentro de la gran variedad de clasificaciones de polímeros, también existe una clasificación que va de acuerdo con el mecanismo de polimerización empleado. Bajo este esquema, los procesos de polimerización se clasifican como reacciones por condensación (por pasos) y reacciones de adición (en cadena)^{2,3}. Los distintos mecanismos se diferencian en la especie activa en la reacción de polimerización (radicálica, aniónica, catiónica, por pasos, etc.)

1.2.1 Polimerización por condensación (por paso)

En la polimerización por paso, las unidades del monómero poseen grupos funcionales que pueden reaccionar entre sí. Las reacciones son más lentas en comparación con las reacciones en cadena, ya que el crecimiento del polímero se da en las últimas etapas de conversión, en lugar de unidad a unidad.

Las reacciones por pasos involucran uno o más tipos de monómeros. En cada caso, cada monómero tiene por lo menos dos grupos funcionales reactivos. Es posible aislar los intermediarios, los cuales son moléculas de bajo peso molecular llamados oligómeros. Una característica muy importante de la polimerización por condensación es el hecho de que no existe la etapa de terminación, ya que en este caso la terminación se da cuando los centros activos se agotan. A continuación se presenta el ejemplo del poliéster dacron, el cual se obtiene por medio de una reacción de condensación.

² Fried, J., (2003), p.p. 26-38.

³ Kabanov (2003), p.

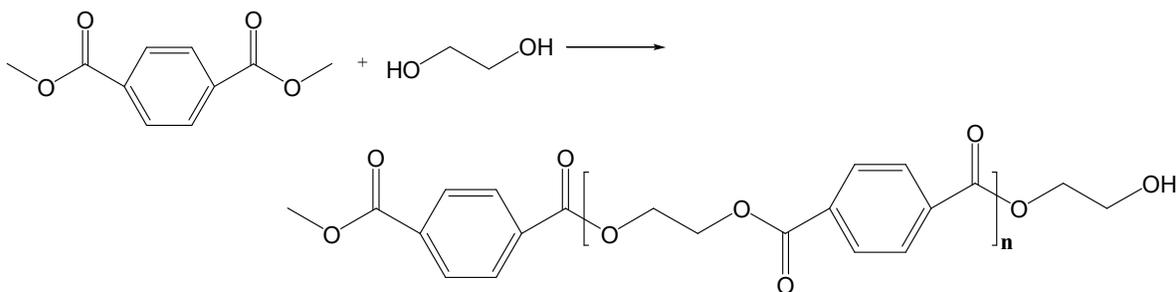


Figura 1.2 Reacción de polimerización del Dacron® poliéster

1.2.2 Polimerización por adición (por cadena)

En la polimerización por cadena, un iniciador reacciona con una molécula del monómero para dar un intermediario que vuelve a reaccionar sucesivamente con moléculas del monómero para dar nuevos intermediarios. Los intermediarios del proceso (radicales libres o iones) son transitorios y no pueden aislarse. De acuerdo a los iniciadores del proceso existen diferentes tipos de mecanismos para la polimerización por adición, los cuales son: iónico (aniónico o catiónico) y radicalar. Todas las reacciones de adición se llevan a cabo por medio de tres pasos fundamentales: Iniciación, propagación y terminación.

Mecanismo iónico

La polimerización iónica se refiere a la polimerización en la cual la especie portadora es un ión, ya sea positivo o negativo, dependiendo de lo cual se tendrá una polimerización catiónica o aniónica.

En la polimerización aniónica el iniciador de la reacción puede ser cualquier nucleófilo fuerte como reactivos de Grignard y otros compuestos organometálicos. Siempre y cuando el agente iniciador sea puro y la reacción se lleve a cabo en una atmósfera libre de oxígeno y de trazas de agua, es posible tener una polimerización viviente, esto es que la reacción puede proceder de manera indefinida o hasta que todos los monómeros se hayan consumido totalmente.

A continuación se muestra un ejemplo de una polimerización aniónica, en donde el iniciador de la reacción es un compuesto organometálico, llamado butil-litio.

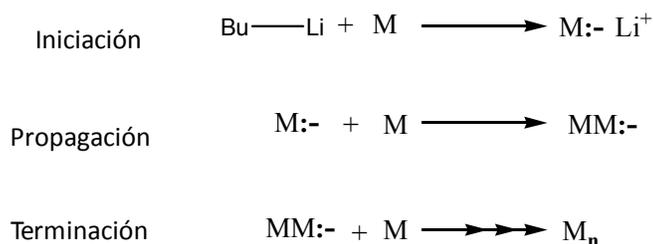


Figura 1.3 Esquema general de la reacción de polimerización aniónica.

En la polimerización catiónica, el iniciador regularmente es un catalizador que se recupera al final de la polimerización, ya que no se incorpora a la cadena del polímero sintetizado. Para este tipo de polimerización se utilizan como iniciadores ácidos fuertes de Lewis.

Cuando se trata de la polimerización catiónica es importante tomar en cuenta el disolvente, ya que éste influye en la fuerza de asociación del catión y el contraión. Típicamente existe un incremento lineal de la cadena polimérica y un crecimiento exponencial en la velocidad de polimerización, conforme la fuerza dieléctrica del disolvente se incrementa.

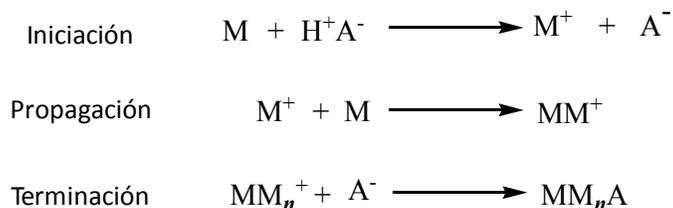


Figura 1.4 Esquema general de la reacción de polimerización catiónica.

Mecanismo por radicales libres

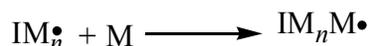
En un mecanismo por medio de radicales libres se presentan tres pasos principales: iniciación, propagación y terminación, en este caso la terminación puede ser por desproporción o por combinación.

Los iniciadores de la reacción, vía radicales libres, incluye compuestos orgánicos que tengan un grupo lábil, como azo (-N≡N-), disulfuro (-S-S-) o peróxido (-O-O-). El enlace lábil del iniciador puede romperse por medio de calor o con radiación electromagnética como UV o γ .

La iniciación para el mecanismo vía radicales libres, consiste en una disociación del iniciador para formar dos especies radicales, seguida de la adición de un monómero al radical, a esto se le conoce como el paso de asociación.

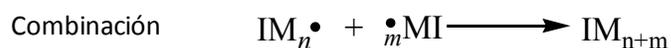


En el paso de propagación, se comienzan a adicionar monómeros adicionales a la especie monomérica ya activa. La propagación continuará hasta que ocurra algún proceso de terminación.



Un mecanismo de terminación posible, se da por combinación, éste se da cuando dos cadenas de propagación de radicales se unan, la unión dará como resultado un enlace covalente entre dos cadenas poliméricas con diferentes grados de polimerización.

La terminación puede ocurrir también debido a una reacción de desproporción, en esta se obtienen dos cadenas, una terminará con un grupo carbono insaturado mientras que la otra terminará completamente insaturada.



1.3 Radiación ionizante

La radiación ionizante o radiación de altas energías se define como la radiación con energía suficiente para extraer un electrón de su átomo; en el instante en el que el electrón sale desprendido del átomo al que pertenecía, éste se ioniza. La ionización producida por una radiación incidente que interacciona con la materia puede ser directa o indirecta. La radiación

electromagnética (rayos X y gamma (γ)) es radiación indirectamente ionizante. La radiación directamente ionizante son las partículas cargadas (como los electrones y las partículas alfa).⁴

En el campo de la química de radiaciones, sólo un número limitado de fuentes de radiaciones han sido utilizados. En el caso particular de éste trabajo se utilizó la radiación gamma (γ) proveniente de una fuente de Co^{60} , a continuación se da una breve descripción de éste tipo de radiación.

1.3.1 Rayos gamma (γ)

Los rayos (γ) son ondas electromagnéticas que poseen frecuencias y energía muy altas (por arriba de 10^{19} Hz y de 100 keV, respectivamente) de igual manera poseen una longitud de onda muy corta. Cuando son sometidos a la acción de campos eléctricos de núcleos atómicos o electrones, éstos no sufren desviación en su trayectoria debido a que carecen de carga eléctrica. Son producidos por la desexcitación de un núcleo de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos

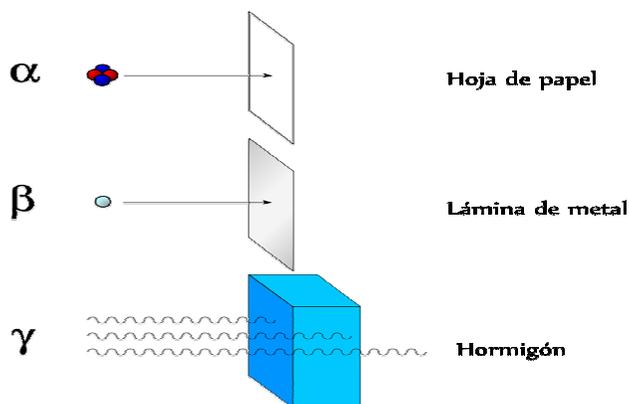


Figura 1.5 Comparación del poder de penetración de diferentes tipos de radiación

La figura 1.5 compara la capacidad de alcance de las partículas α , β y γ , ya que una hoja de papel puede frenar a las partículas α , mientras que se necesita un pedazo de metal para frenar las partícula β , sin embargo, para poder frenar las partículas γ es necesario plomo u hormigón.

⁴ Martínez, C., and Fosado-Márquez, M., (1995), p. 669.

Por sus características ésta radiación se ha utilizado en la esterilización de equipamiento médico, de productos alimentarios, en la realización de tomografías y radioterapias, así como para la síntesis de nuevos materiales poliméricos.

1.3.2 Interacción de la radiación con la materia

Cuando la radiación ionizante incide sobre un material se producen una serie de fenómenos que dependen tanto del tipo de radiación, de la energía con la que incide y del tipo de material. En todos los casos los resultados de la interacción de la radiación con la materia son la excitación y/o la ionización de los átomos del medio material.

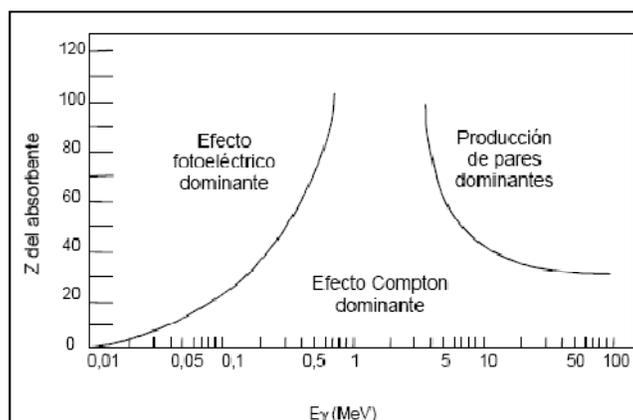


Figura 1.6 Importancia relativa de los tres tipos de interacciones principales de la radiación electromagnética con la materia [datos de A. Evans⁵].

Desde el punto de vista físico, la interacción de la radiación gamma con la materia se puede efectuar por medio de tres mecanismos diferentes: por efecto fotoeléctrico, por efecto Compton o por producción de pares. Lo que determina principalmente cual de los tres mecanismos será el predominante está basado en la energía del fotón y el número atómico del material que sufre la interacción⁶ (Figura 1.6). A continuación se detalla cada uno de los posibles efectos de interacción de la radiación con la materia:

⁵ Evans, G., A., Hammer, M., J., (1993)

⁶ Ivanov, V. S., (1992), p. 34.

a) Efecto Fotoeléctrico

Se le conoce como efecto fotoeléctrico al proceso mediante el cual un fotón transfiere toda su energía a un electrón atómico de las capas internas (K, L, M y N) de un material y éste es expulsado²⁻⁴. Para que el electrón sea expulsado es necesario que la energía suministrada sea superior a la energía de ligadura del electrón al átomo.

Cuando el lugar que queda vacante es ocupado por un electrón externo, se puede liberar la energía restante en forma de rayo X (efecto de fluorescencia) o expulsar un electrón periférico (efecto Auger), lo que ocasiona que el átomo quede doblemente ionizado. La energía del fotón incidente es de 60 keV.

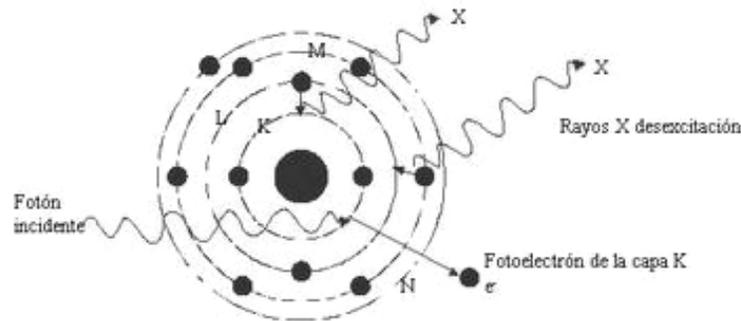


Figura 1.7 Esquematización del efecto fotoeléctrico

Este efecto es el mecanismo de transferencia de energía dominante para fotones de rayos γ con energías por debajo de 50 keV pero pierde relevancia a energías más elevadas.

b) Efecto Compton

En el efecto Compton el fotón y un electrón colisionan esencialmente como partículas, después de la colisión el fotón continúa su trayectoria en una nueva dirección con su energía disminuida, mientras que el electrón liberado parte con el resto de la energía entrante. Como resultado final

⁷ Bulbulian, S., (2003), p.p. 46-49.

⁸ Elias, H., (1983), p.p. 737-740.

⁹ Chapiro, A. (1962), p. 13.

obtenemos un fotón de menor energía y un electrón disociado de su orbital. Éste efecto prevalece, en general, para fotones cuyas energías están comprendidas entre 60 keV y 25 MeV.

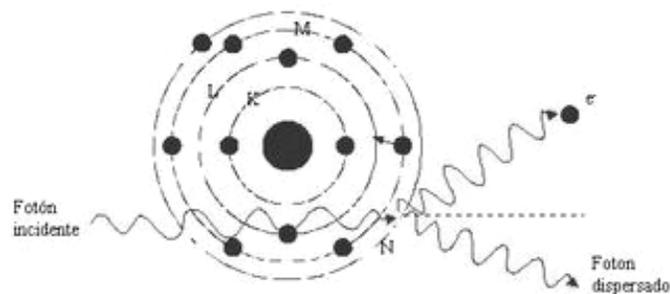


Figura 1.8 Esquema del efecto Compton

c) Creación de Pares

El efecto de creación de pares ocurre en el campo magnético de un núcleo del material absorbente y corresponde a la creación de un par electrón - positrón a expensas de un fotón γ incidente que desaparece en el mismo punto. El positrón, una vez perdida prácticamente toda la energía cinética, se combina con un electrón aniquilándose y apareciendo en su lugar dos fotones que se mueven en direcciones opuestas. Esta radiación secundaria, denominada radiación de aniquilamiento, acompaña normalmente la absorción de los rayos γ ($E > 1$ MeV) de alta energía por la materia.

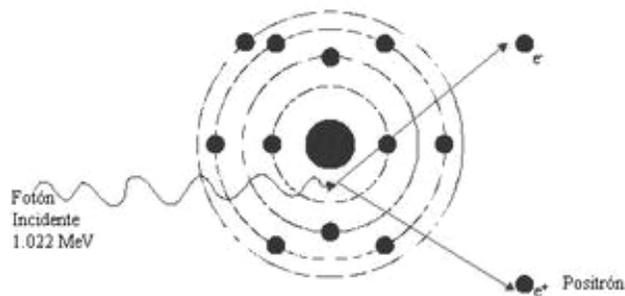


Figura 1.9 Esquema de la creación de pares electrón-positrón

1.3.3 Fuentes de radiación

Dentro de los isotopos radiactivos que se utilizan como fuentes de irradiación se pueden encontrar a ^{137}Cs y al ^{60}Co . Aunque el tiempo de vida media del ^{137}Cs (30 años) es mucho mayor al del ^{60}Co (5.2 años), éste último tiene la ventaja que las energías que proporciona son más altas (1.17 y 1.33 MeV) que las emitidas por el Cs^{137} (0.67 MeV).

El ^{60}Co decae por desintegración beta al isótopo estable níquel-60 (^{60}Ni). En el proceso de desintegración, ^{60}Co emite dos partículas β^- , con energías de 0.315 y 1.17 MeV, y dos rayos gammas con energías de 1.17 y 1.33 MeV, respectivamente.

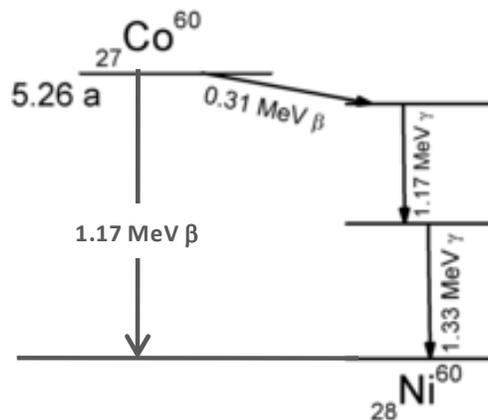


Figura 1.10 Representación gráfica del decaimiento de Co^{60}

1.3.4 Irradiador gamma (γ)

Los irradiadores gamma¹⁰ son útiles para llevar a cabo procesos inducidos por la radiación ionizante. En ellos se usa material radiactivo, principalmente ^{60}Co ó ^{137}Cs . Pueden ser utilizados para: el estudio de compuestos poliméricos, ácidos o arcillas; estudiar la modificación de los diversos vegetales; analizar la respuesta de equipos y materiales en atmósferas corrosivas y de envejecimiento por radiación; la esterilización de cosméticos, condimentos, material de laboratorio y médico.

¹⁰ Cruz, E., (1996), p.p. 8-11.

Durante el presente trabajo se contó con un irradiador gamma de cobalto-60, Gammabeam 651 PT (GB651 PT), diseñado para estudios de investigación de irradiaciones a escala semi-industrial. En la figura 1.11, se muestran las partes principales del GB651 PT.

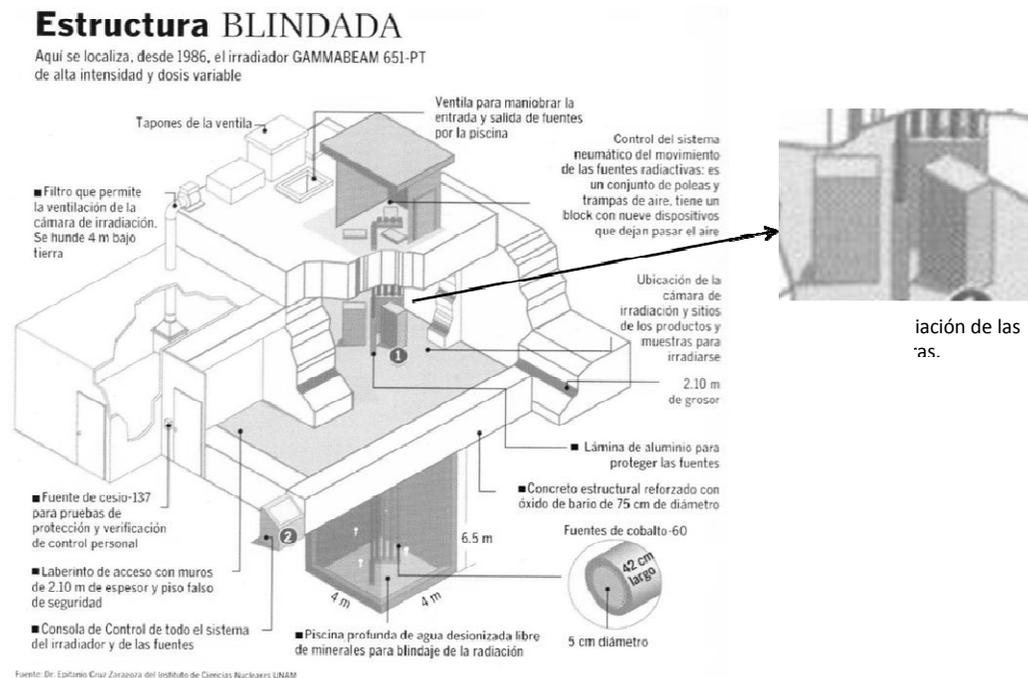


Figura 1.11 Esquema del gammabeam 651 PT

Para evitar cualquier accidente en el que se tenga involucrado el material radiactivo, se tienen detectores de radiación para bajos niveles de exposición en los tanques de resina y el filtro de carbón activado que tratan el agua que recircula continuamente a la piscina. También se tiene una consola de control remoto, donde se encuentran los controladores de indicadores de cualquier falla en la operación correcta del sistema auxiliar o del propio irradiador.

1.3.5 Unidades

Para evaluar el grado y la intensidad de irradiación se utilizan los conceptos de dosis (absorbida y de exposición) y la razón de dosis. Por convenio las unidades utilizadas en el campo de la radiación química están expresadas en el sistema internacional (SI). La dosis absorbida o dosis (D) es la

relación de la energía transferida por la radiación ionizante a la sustancia, y mientras que la razón de dosis es expresada como la energía depositada en la materia por unidad de tiempo.

De acuerdo con el SI, la unidad de medida de la dosis es el gray (Gy), anteriormente se utilizaba el rad, y su equivalencia corresponde a: $1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$. El gray mide la dosis absorbida de radiaciones ionizantes por un determinado material y es equivalente a la absorción de un joule de energía ionizante por un kilogramo de material irradiado, es decir: $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} / \text{Kg} = 6.24 \times 10^{15} \text{ eV} / \text{g}$.

1.4 Obtención de copolímeros de injerto por medio de radiación y

La copolimerización por injerto es uno de los métodos más prometedores para la modificación de materiales poliméricos, debido a que involucra la modificación de un soporte o matriz polimérica por medio de la formación de cadenas ramificadas de un polímero distinto al polímero soporte o de matriz. Puede llevarse a cabo por métodos químicos o por radiación aunque el método radioquímico es el más utilizado debido su facilidad de manejo.

El método radio-químico está basado en la generación de sitios activos de tipo iónico o radical en diferentes polímeros por medio de la acción de la radiación ionizante seguida de la polimerización de injerto de uno o varios monómeros.

Dentro de las ventajas que presenta éste tipo de polimerización podemos citar las siguientes: que polímeros de cualquier naturaleza, tamaño y forma (películas, fibras, polvos, etc.) pueden ser modificados; es posible la modificación a cualquier profundidad por medio de la variación de la energía de radiación, generación de sitios activos en una muestra sólida, un intervalo grande de temperaturas a las cuales el proceso se lleva a cabo, incluso bajas temperaturas; no es necesario el uso de iniciadores ni de aditivos, lo cual es importante en la fabricación de componentes de uso médico.

La copolimerización de injerto por medio de radiación puede llevarse a cabo por diferentes métodos, los cuales se detallan a continuación.¹¹

¹¹ Kabanov, V. Y. and Kudryavtsev, V. N. (2003). p. 1-5.

1.4.1 Método directo

El método directo se refiere a la irradiación simultánea de un polímero con un monómero (B) o a un monómero absorbido en un polímero, en una atmósfera libre de oxígeno. Éste método aunque posee la ventaja de proporcionar altos rendimientos de injerto presenta como desventaja la formación simultánea de homopolímero (B_q), esto conlleva a que el monómero se consuma de manera indeseable y complique la separación del copolímero de injerto puro.¹²

La homopolimerización se induce debido a la presencia de las especies activas (R^\bullet) producidas en el medio o por las generadas en el mismo monómero en su proceso de excitación-relajación al interactuar directamente con la radiación. La reacción puede esquematizarse de la siguiente forma:

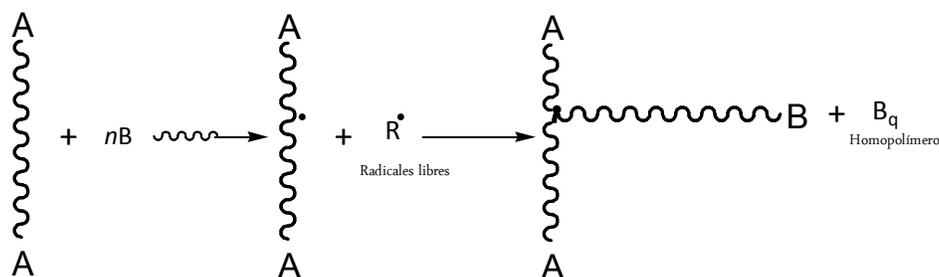


Figura 1.12 Mecanismo de injerto por irradiación directa

Es posible contrarrestar la homopolimerización por medio de la adición de un inhibidor, con la disminución de la concentración y/o la intensidad de la radiación y teniendo cuidado en la elección del monómero y del polímero.

Generalmente la mejor combinación para sintetizar este tipo de compuestos es un polímero que sea muy sensible a la radiación (que forme una alta concentración de radicales libres) y un monómero que no sea muy sensible. La sensibilidad normalmente se mide en términos del rendimiento radioquímico (G), que representa el número de moléculas transformadas por 100 eV de energía absorbida.¹³

¹²Ivanov, V., (1992), p.p. 127.

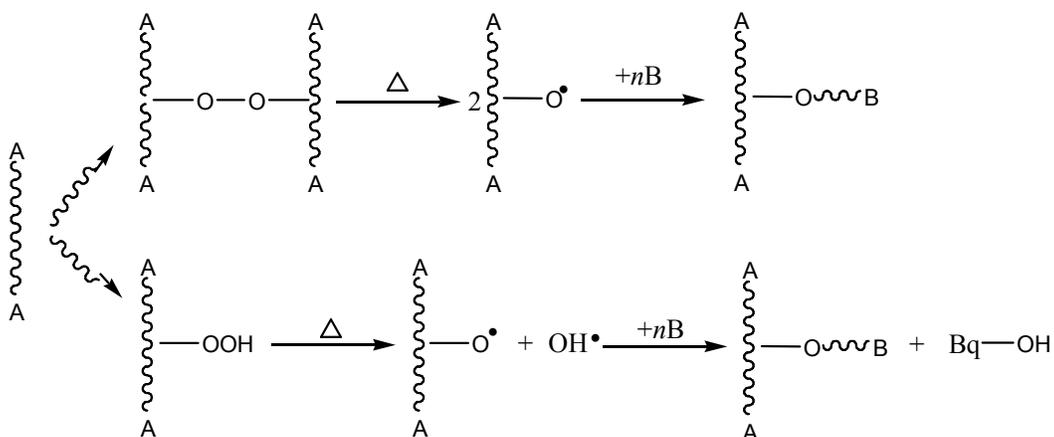
¹³Stevens, P., M., (1975), p.p.201-202

1.4.2 Irradiación directa en presencia de vapor

El método requiere el uso de ampollas especiales que no permitan el contacto directo entre el monómero y la película a injertar. Para llevar a cabo el proceso el sistema debe estar libre de oxígeno. Posteriormente la ampolleta se coloca en un dispositivo de plomo cuidando que éste sólo cubra al monómero, lo cual permitirá que la radiación ionizante incida sólo sobre la película. El injerto dará inicio cuando la película y los vapores del monómero entren en contacto. El mecanismo de injerto es el mismo esquematizado para el caso de irradiación directa descrito con anterioridad.

1.4.3 Preirradiación oxidativa

En éste método se irradia una película en presencia de aire con el fin de formar grupos peróxido e hidroperóxidos alrededor de la cadena principal. Posteriormente el polímero irradiado se pone en contacto con una disolución monomérica, se elimina el oxígeno de la ampolleta y se somete a una cierta temperatura durante un determinado tiempo, con el fin de producir la descomposición de los grupos peróxido. Con esto se generan sitios activos en la matriz polimérica lo que conllevará a la iniciación de la polimerización del monómero para finalmente obtener el copolímero de injerto correspondiente.¹⁴ La formación de homopolímero se llevará a cabo, de igual manera, dado que los hidroperóxidos forman radicales $\cdot\text{OH}$ y estos ocasionan la iniciación de la polimerización del monómero.



¹⁴ Stevens, P., M., (1975), p.p.201-202

Figura 1.13 Esquema del mecanismo vía preirradiación oxidativa.

1.4.4 Preirradiación no oxidativa

La película se irradia en ausencia de aire o bajo una atmósfera inerte para formar radicales libres atrapados en la matriz cristalina del polímero. Posteriormente se añade el monómero cuidando que no se pierda la atmósfera inerte, para que pueda difundirse a través del polímero a los sitios con radicales. Éste método no es muy eficiente debido a la baja concentración de radicales que pueden ser atrapados; y a que la homopolimerización puede llegar a ocurrir debido a las reacciones de transferencia de cadena.

1.4.5 Factores que inciden en los procesos de injertos por radiación

Existen diferentes factores que deben ser tomados en cuenta a la hora de realizar un injerto por medio de radiación, ya que éstos llegan a afectarlo de manera considerable, entre ellos se encuentran:

Razón de dosis: los cambios en la razón de dosis influirán en el número y longitud de las cadenas injertadas, ya que a altas razones de dosis existe una mayor formación de radicales libres y por lo tanto la recombinación de los mismos se da de forma más rápida, dando como consecuencia la obtención de cadenas cortas. Por el contrario a intensidades bajas las cadenas son más largas.

Dosis: A altas dosis la velocidad de polimerización se incrementa debido a un proceso de autoaceleración, que es causado por un incremento de viscosidad en el sistema, lo que ocasiona un incremento en la velocidad de terminación, pero no afecta la velocidad de propagación de la cadena (efecto gel). Cuando la polimerización se lleva en estado líquido, algunas veces el proceso al principio se lleva a cabo de manera rápida y posteriormente se va frenando, esto debido a las impurezas como aire y oxígeno, las cuales inhiben el proceso.¹⁵

Disolvente: Las condiciones que debe cumplir para considerarse como bueno son: que la compatibilidad monómero disolvente sea muy buena, que el disolvente no disuelva a la matriz polimérica a injertar, ni al copolímero de injerto, y que sea capaz de hinchar a la matriz polimérica.

¹⁵ Ivanov, V., S., (1992), p. 58.

Espesor: Sí un monómero difunde de una forma eficiente en una matriz polimérica, esto dará como resultado un aumento en la velocidad de injerto. La forma en la que difunda un monómero dependerá del espesor de la matriz polimérica, ya que la difusión del monómero no será tan eficiente en películas gruesas cómo lo sería en películas delgadas.

1.5 Modificación de superficies poliméricas por injerto

Aunque la gran ventaja que presentan los hidrogeles es su capacidad de absorber una gran cantidad de agua sin llegar a disolverse, esto debido a su estructura de red tridimensional; las bajas propiedades mecánicas que presentan cuando hinchán, es una de sus mayores limitantes.¹⁶ Debido a lo anterior, se ha comenzado a trabajar con matrices poliméricas que por sí mismas presenten buenas propiedades mecánicas en comparación con los hidrogeles. Por lo cual se han creado diferentes técnicas para introducirles nuevas funcionalidades, una técnica ampliamente utilizada es la técnica de injerto.

La modificación por medio de injerto de algunas superficies ha llegado también a ser de gran utilidad dado que, la mayoría de las superficies no tratadas de los polímeros utilizadas en la industria, son de carácter hidrofóbico. Por lo tanto es difícil enlazar estas superficies de polímeros a algunos otros compuestos como adhesivos, tintas de impresión y pinturas, dado que generalmente éste tipo de compuestos poseen componentes polares¹⁷.

Las superficies injertadas pueden producirse a partir de:

1.5.1 Reacciones de acoplamiento

Cuando la superficie del polímero a modificar posee grupos reactivos capaces de combinarse con otros componentes tales como polímeros solubles en agua, es posible llevar a cabo la modificación de la superficie por medio de reacciones de acoplamiento directo, tal como se muestra en la figura que se presenta a continuación.

¹⁶ Burillo, G., *et. al.*, (2007), p. 104.

¹⁷ Holm, C. and Kremer, K., 1998, p. 3-8.

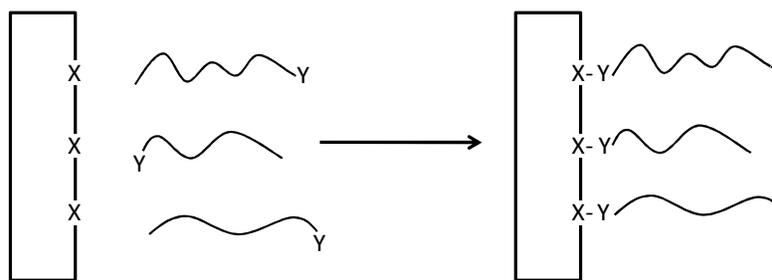


Figura 1.14 Esquemización de la reacción de acoplamiento o enganche directo.

1.5.2 Injerto de monómeros polimerizados en la superficie

Cuando la superficie no posee sitios activos donde pueda engancharse el polímero que se quiere injertar, es necesario llevar a cabo la oxidación de la superficie para crearlos. Para ello puede utilizarse: ozono, tratamientos ácidos y radiación de altas energías en presencia de oxígeno. Una vez formados los sitios activos el injerto puede darse de manera fácil y directa, como se muestra en la figura 1.15.

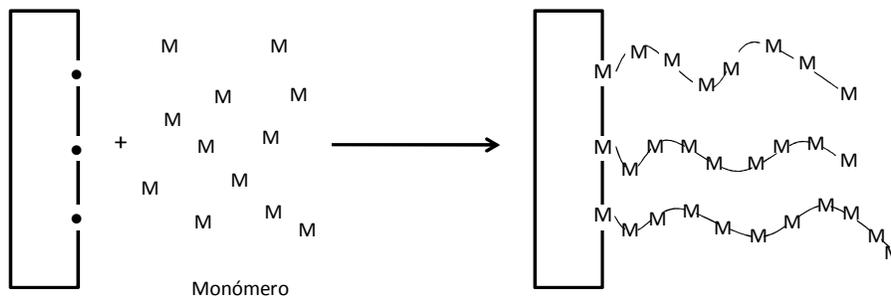


Figura 1.15 Esquema de la reacción de injerto en la superficie mediante irradiación simultánea o directa.

1.6 Modificación de matrices poliméricas

El injerto por medio de radiación γ es un proceso atractivo para la modificación de matrices poliméricas debido a que frecuentemente resulta en la superposición de propiedades

relacionadas con la estructura de las cadenas injertadas. El método utilizando radiación γ es uno de los métodos más limpios y más versátiles.¹⁸

Los primeros trabajos en la manufactura de membranas de intercambio iónico y de separación fabricadas a partir de poliolefinas y polímeros fluorados por medio de la radiación ionizante, datan desde los años 60. Desde esta década esta línea de investigación ha seguido en continuo desarrollo. Los soportes poliméricos que se utilizaron en los inicios fueron polietileno y poli(tetrafluoroetileno).¹⁹ Con el paso del tiempo se ha ido variando el tipo de soporte polimérico a utilizar, la elección del soporte depende principalmente del tipo de aplicación que se busque.

La radiación ionizante puede producir tanto cambios físicos como químicos. Dentro de los cambios que se pueden presentar son: cambios en el peso molecular debido a la ruptura de cadenas, polidispersidad, ramificaciones, la eliminación de pequeñas moléculas, la formación de puntos de insaturación en la cadena polimérica, un incremento de la polimerización y la oxidación del polímero en presencia de oxígeno,²⁰ así como la reticulación formando redes tridimensionales.

Debido a que cualquier cambio en las características o propiedades del material provocados por la radiación están gobernados por la relación estructuras/propiedades,²¹ al irradiar un polímero es posible que ocurran tanto el proceso de degradación como el de entrecruzamiento (Figura 1.16). Normalmente estos dos procesos se dan de manera conjunta de ahí que surja una competencia entre ellos. Dependiendo de la dosis de radiación y de la estructura del polímero predominará una reacción sobre otra. Aunque la degradación predomina a altas dosis de radiación, el intervalo de dosis en las cuáles un polímero mantendrá sus propiedades dependerá en gran manera de la estructura química del mismo.

Se han propuesto diferentes teorías para explicar el por qué algunos polímeros se entrecruzan y otros se degradan, aunque ninguna parece ser enteramente satisfactoria. Una regla empírica que explica éstos comportamientos nos dice que: cuando la estructura de un polímero vinílico es tal que cada átomo de carbono de la cadena principal posee por lo menos un átomo de hidrógeno, el

¹⁸ Hegazy, E., *et. al.*, (2001), p. 235.

¹⁹ Kabavov, V. and Kudryavtsev, V., (2002), p. 3.

²⁰ Becker, R., (1977), p. 767.

²¹ Hemmerich, K., (2000), p. 1.

polímero se entrecruza, mientras que si un carbono tetrasustituido está presente en la unidad monomérica, el polímero se degrada.²²

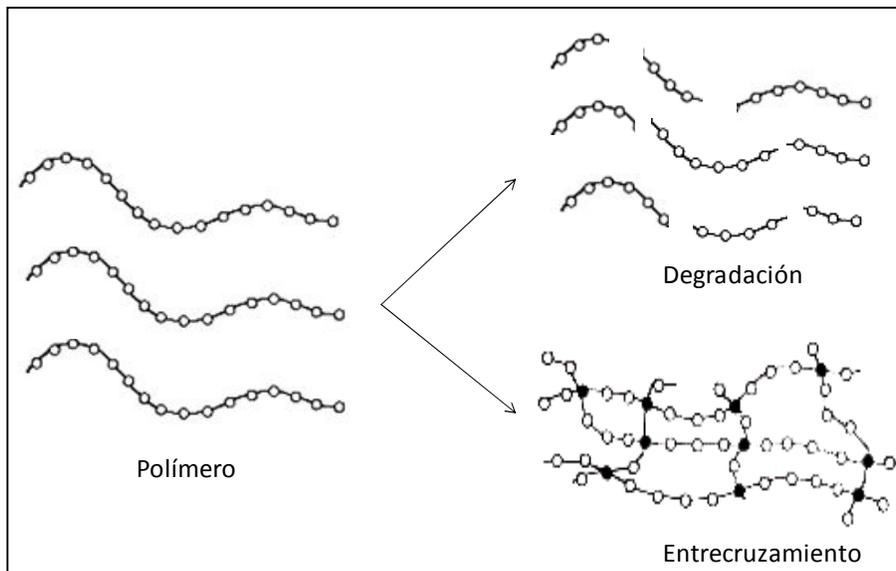


Figura 1.16 Posibles efectos en un polímero irradiado

Cuando se escoja una matriz polimérica debe tenerse muy en cuenta lo anterior, ya que si se quiere tener un material con buenas propiedades mecánicas, las dosis utilizadas en el proceso de injerto por medio de radiación γ , nunca deben llegar a provocar la degradación de la matriz.

1.6.1 Modificación de polipropileno (PP)

El polipropileno es un polímero vinílico de muy bajo costo, presenta baja densidad, alta resistencia a la abrasión, alta rigidez, alta resistencia al impacto y buena resistencia al calor; sin embargo presenta limitaciones como su falta de funcionabilidad química, su carácter hidrofóbico y su baja compatibilidad con otros polímeros.²³

Por lo anterior se puede observar que su uso en aplicaciones industriales, donde se requiera afinidad química o la penetración de algún componente, es limitado. Por lo tanto la

²² Chapiro, A., (1962), p. 355.

²³ Dong, Z., et. al., (2002), p. 3565.

funcionalización o modificación del PP incorporándole grupos funcionales a través del método de copolimerización de injerto, ha tenido un gran éxito.²⁴ No sólo por la incorporación de nuevos componentes al PP sino también porque esto no afecta de manera considerable sus propiedades originales. Una forma de llevar a cabo este tipo de injertos es por medio de la radiación gamma.

El principal problema que presenta este método es que el PP es susceptible a la degradación inducida por la radiación. Dosis por arriba de 100 kGy provocan que el PP comience a degradarse, aunque mientras se trabajó en dosis menores a esta es posible obtener diferentes tipos de sistemas con características únicas cada uno de ellos.

Cuando se trabaja con PP surge la posibilidad de trabajar el sistema en polietileno (PE) debido a que presentan grandes similitudes, sin embargo, el PP en comparación con el PE produce materiales más duros y menos flexibles debido al grupo metilo que posee en su estructura química, y también, aumenta la temperatura de transición vítrea ocasionando que el PP presente temperaturas de fusión y de deformación por calor mayores a las del polietileno.

1.7 Polímeros con respuesta a estímulos externos (polímeros inteligentes)

Los polímeros con respuesta a estímulos externos, se refieren a aquellos materiales que poseen la característica de presentar una determinada respuesta drástica a un pequeño cambio en un estímulo externo.²⁵ La respuesta que presentan puede ser de diferentes tipos dependiendo, del estímulo que se presente.

A los materiales poliméricos que presentan una determinada respuesta a un estímulo físico (temperatura, fuerza iónica, solventes, campos magnéticos o eléctricos), químico (pH, iones, agentes químicos) o bioquímico (sustratos enzimáticos, agentes biológicos), se les llama polímeros “inteligentes”, también se les conoce como “estímulo-sensibles” o “sensibles al medio”.

²⁴ Kaur, I., *et. al.*, (1999), p. 2959.

²⁵ Omichi, H., (1995), p.p. 302.

Como se observa en la Figura 1.17 éstos polímeros pueden ser disueltos en solución acuosa, adsorbidos o injertados en una interfase, o entrecruzados en la forma de hidrogeles.²⁶ Su uso práctico está basado principalmente en los cambios conformacionales que pueden llegar a presentar así como cambios en otras propiedades (densidad, solubilidad, etc.) en respuesta a la variación de los parámetros externos.

El fundamento del comportamiento inteligente es el cambio a nivel macroscópico (p.ej. formación de precipitados) como resultado de cambios a niveles microscópicos (p. ej. Interacción entre las cadenas del polímero y el disolvente). Cabe recalcar que una vez que el estímulo es removido, el polímero regresa a su estado inicial.

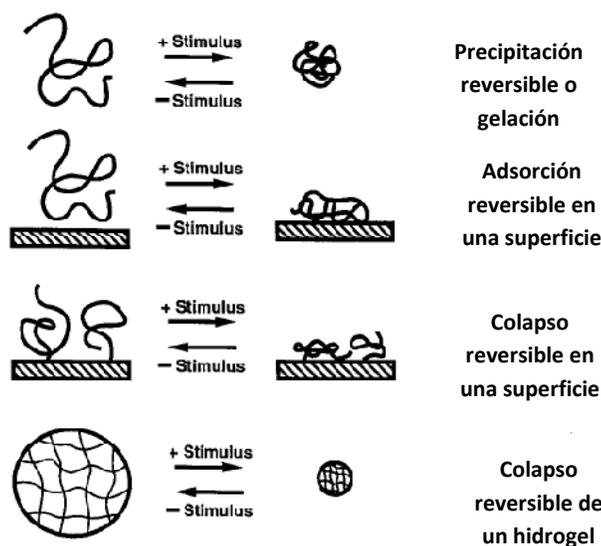


Figura 1.17 Diferentes tipos de respuesta que presentan los polímeros “inteligentes”

Son empleados para la liberación controlada de fármacos, inmovilización de sustratos biológicos, remoción de toxinas en solución, remoción de metales pesados y creación de nuevos sistemas para ensayos autoinmunes.²⁷

Típicamente cuando la respuesta crítica del polímero es estimulada el polímero inteligente en solución mostrará una repentina turbidez así como una separación de fases, la superficie injertada colapsará convirtiendo la interfase de hidrofílica a hidrofóbica y el polímero inteligente

²⁶ Hoffman, A., S., (2000), p. 1478-1479.

²⁷ Kabanov, V., Y., (2000), p.p. 203.

entrecruzado en la forma de hidrogel exhibirá un colapso repentino y liberará la mayoría de lo absorbido.²⁸

En los últimos años se han fabricado no sólo hidrogeles²⁹⁻³⁰, sino también membranas³³⁻³⁵ poliméricas, el creciente interés en este tipo de sistemas, es debido a que estas membranas poseen una alta selectividad y buenas propiedades de permeación.

1.7.1 Polímeros con respuesta al pH

Como característica principal los polímeros que presentan respuesta al pH deben tener dentro de su estructura grupos funcionales ionizables, éstos favorecen la formación de enlaces hidrógeno entre los grupos ionizados y las moléculas de agua. Por otra parte al poseer la cadena polimérica muchos grupos cargados similares existe una gran repulsión entre ellos, lo que ocasiona que el material se expanda. Lo opuesto sucede cuando los grupos se encuentran protonados ya que la repulsión se pierde y por lo tanto el material colapsa.

Mediante la generación de cargas a lo largo de la cadena polimérica las repulsiones electrostáticas se traducen en un incremento en el volumen hidrodinámico del polímero,³³ es decir, que un cambio en el pH del medio ocasionará que los polímeros hinchen.

Existen dos diferentes tipos de polímeros con respuesta al pH: poliácidos y polibases. Los poliácidos aceptan protones a valores bajos de pH, mientras que las polibases son ionizadas a valores altos de pH.

1.7.1.1. Poli (ácido acrílico)

El poli (ácido acrílico) se deriva del ácido acrílico el cual posee un grupo vinil en la posición α , es miscible con agua, alcoholes, éteres y cloroformo.

²⁸ Kabanov, Y., Y., (2000), p.p. 1478.

²⁹ Bejarano, L., *et. al.*, (2008)

³⁰ Gonzáles, G., (2009)

³¹ Hendri, J., *et. al.*, (2001)

³² Beauvais, R., and Alexandratos, S., (1998)

³³ Byeongmoon, J. and Gutowska, A., (2002), p.308.

El gel de PAAc se caracteriza por tener un comportamiento de hinchamiento-colapso causado por la transformación entre la forma ionizada (COO^-) y protonada (COOH) del grupo carboxilato a valores de pH cercanos a su pKa de 4.7. Esto se debe a que el grupo COOH no se encuentra ionizado a valores bajos de pH, lo que ocasiona que la red se encuentre de forma colapsada. En contraste, a valores altos de pH el grupo se encuentra ionizado (COO^-), las cargas negativas del grupo carboxilato ocasionan una repulsión entre las cadenas y por lo tanto el gel alcanzará un estado hinchado.

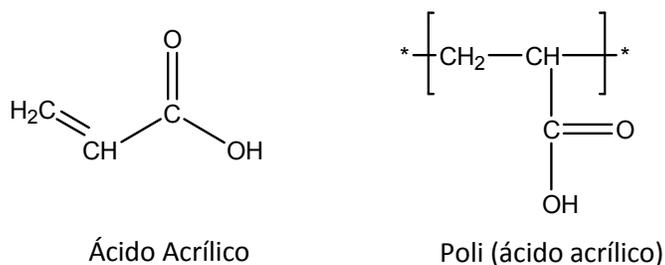


Figura 1.18 Estructuras del monómero de AAc y de su polímero correspondiente.

El PAAc es un polímero amorfo que presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) reportada en 106°C . Dado que es un polímero con respuesta al pH la polimerización del AAc tenderá a disminuir conforme se va aumentando el pH.

1.7.2 Polímeros sensibles a la temperatura

Los polímeros que presentan una cierta respuesta a los cambios de temperatura en el medio presentan la característica de poseer una temperatura de solución crítica (LCST, Lower Critical Solution Temperature) en solución acuosa, presentando un balance de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos debido a los puentes de hidrógeno.

La LCST se presenta cuando una solución de polímero presenta una fase por debajo de una temperatura específica (la cual depende de la concentración del polímero) y si ésta se separa en dos fases por arriba de esa temperatura específica.

Gran variedad de aplicaciones de este tipo de compuestos es en el área de la medicina en la cual los polímeros con mayor importancia aplicativa, son aquellos en los ocurran transiciones de fase en un intervalo de temperatura cercano a los límites de la temperatura ambiente. Algunos

ejemplos de este tipo de polímeros son: la poli (N-isopropil acrilamida), 31°C (PNIPAAm); poli (N,N-dietil acrilamida), (PNDEAAm); **poli (acrilóil-L-prolina metil éster), (PA-ProOMe)**; poli (metacrilóil-L-alanina), (PM-LAla); y poli (vinil metil éter); (PVME); por mencionar algunos.

1.7.2.1 Poli(acrilóil-L-prolina metil éster) [Poli(A-ProOMe)]

El diseño y síntesis de nuevos copolímeros en bloque derivados de amino ácidos han atraído significativa atención no sólo debido a su estructura ensamblada a través de asociaciones entre las cadenas y dentro de las cadenas vía interacciones, sino también su aplicación potencial como polímeros biodegradables y polímeros usados en aplicaciones biomédicas.³⁴

La propiedad más importante que presentan los hidrogeles, basados en polímero que contienen aminoácidos dentro de su estructura es la transición de fase en volumen en solución acuosa. El comportamiento térmico es causado por un balance crítico de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en la cadena polimérica.

En particular L-prolina es un componente principal del colágeno y es responsable de varias funciones. Como inductor a su vez en péptidos naturales y proteínas y para estructuras ordenadas como la estructura de hélice de oligoprolinas.³⁵

Poli(A-ProOMe) exhibe una LCST a los 18°C.³⁶ Por arriba de esta temperatura las interacciones hidrofóbicas son las dominantes, conducen a una entropía impulsada por el colapso de las cadenas de polímero a una conformación globular compacta y agregación de las moléculas. Es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos.

1.7.3 Polímeros con respuesta al pH y a la temperatura

En los últimos tiempos, ha cobrado interés la síntesis de sistemas poliméricos que muestren respuesta tanto al pH como a la temperatura, debido a que los típicos sistemas biológicos y químicos son sensibles a éstos estímulos.

³⁴ Mori, H., *et. al.*, (2009), p.4985.

³⁵ Mori, H., *et. al.*, (2009), p.4986.

³⁶ Mori, H., *et. al.*, (2009), p. 4988.

Dado que se ha demostrado que los copolímeros de injerto en bloque mantienen las propiedades químicas y físicas de sus homopolímeros correspondientes,³⁷ el desarrollo de nuevos materiales se ha hecho a base de copolímeros de injerto. Ahora si se le agrega a éstos copolímeros una matriz polimérica con buenas propiedades mecánicas se obtendrán materiales con mejores propiedades mecánicas que los hidrogeles, pero manteniendo siempre sin modificar las características del o los polímeros de interés.

1.8 Inmovilización de metales pesados

Debido al daño que representan no sólo en la salud sino también en el ecosistema la remoción de metales pesados del ambiente ha sido un tema de vital importancia. Dentro de las industrias que generan mayor porcentaje de metales pesados son: la industria minera, de recubrimientos metálicos y las fundidoras.

La separación de los iones metálicos presentes en los desechos acuosos es complicada debido al número de variables a considerar incluyendo la composición de la solución, el pH y la presencia de sustancias orgánicas. Por esto se han desarrollado diferentes técnicas de tratamiento las cuales incluyen: intercambio iónico, osmosis reversa, precipitación, filtración y recuperación electrolítica.

Recientemente ha habido un crecimiento sustancial en el uso de sorbentes quelantes en el campo del tratamiento de aguas de desecho, han emergido, varias formas de polímeros sintéticos que contienen en su estructura moléculas acomplejantes, como uno de los materiales de mayor importancia para la síntesis de nuevos sorbentes.³⁸

El proceso de separación será exitoso si el polímero usado posee los siguientes requerimientos: alta afinidad a los componentes que se desean separar, afinidad nula para otros componentes involucrados, alto peso molecular, posibilidad de regeneración, estabilidad tanto química como mecánica, baja toxicidad y bajo costo.³⁹

³⁷ HASEGAWA S., *et. al.*, (2005), p.p. 595.

³⁸ Hegazy, E. A., *et. al.*, (2001), p. 849.

³⁹ Geckeler, K. and Volchek, K., (1996), p. 727.

La introducción de grupos carboxilos del AAc en los nuevos materiales que ayuden a la separación de iones metálicos se da porque así se introducen cadenas flexibles que interaccionan fuertemente con iones metálicos.⁴⁰

Asimismo los polímeros que contienen ligandos amina son comunes en la separación de iones metálicos. Se ha demostrado que en estudios de competitividad los ligandos amida son más selectivos para iones Fe(III) que para Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II) y Zn (II).⁴¹

Dado que un requerimiento es que el material posea estabilidad mecánica, se han comenzado a trabajar con copolímeros injertados en una matriz, la cual por sí misma posee buenas propiedades mecánicas.

Una posible estructura del complejo que se formará en las películas sintetizadas en este proyecto, (Figura 1.19) involucra el grupo carboxilo del poli (ácido acrílico) así como el grupos amino de la poli (acrilóil-L-prolina metil éster). Al enlazarse con el Cu formará preferentemente un complejo de forma tetraédica.

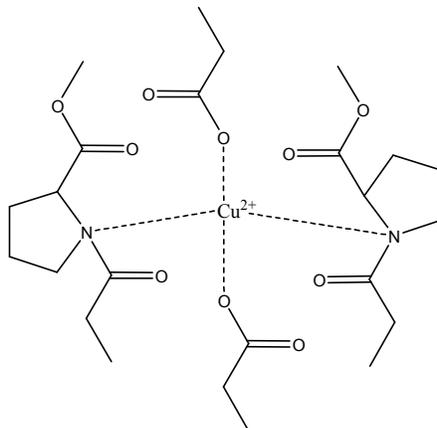


Figura 1.19 Estructura de la inmovilización de la película modificada.

⁴⁰ Hasegawa, S., (2005), p. 596.

⁴¹ Beauvais, R., (1998) p.p 115.

1.9 Aplicación de los polímeros de PAAc y Poli(A-ProOMe)

El PAAc ha sido un polímero ampliamente estudiado, es posible encontrar reportes de éste injertado en matrices poliméricas⁴⁴⁻⁴³ así como en forma de hidrogel⁴⁶⁻⁴⁵ e involucrado en redes semi interpenetradas⁴⁶(IPN)⁴⁷.

Por otro el estudio de hidrogeles de Poli(A-ProOMe) con aplicaciones biomédicas han sido ampliamente reportados, aunque no existen reportes de este polímero injertado en soportes poliméricos. A continuación se describen algunos reportes encontrados en la literatura.

Gupta y colaboradores⁴⁸ sintetizaron un copolímero de injerto binario sobre películas de poli(etilen tereftalato) (PET) con el fin de inmovilizar y liberar tetraciclina hidrociorada (T-HCl). Los monómeros utilizados fueron N-isopropilacrilamida (NIPAAm) y ácido acrílico (AAc). Se utilizó NIPAAm debido a que este polímero posee sensibilidad a la temperatura, mientras que el AAc es sensible a cambios en el pH. Se demostró que el grado de injerto de AAc/NIPAAm puede ser controlado por medio de la selección adecuada de dosis de radiación y concentración de los monómeros. En el estudio de inmovilización y liberación del fármaco se encontró que la liberación de la T-HCl toma lugar entre las 6 y 8 hrs iniciales, esto ofrece su aplicación como parches en el campo de liberación controlada de fármacos por medio de la temperatura.

En 2003, El-Hag Ali⁴⁹ y colaboradores sintetizaron un hidrogel de poli(vinilpirrolidona/ácido acrílico) (PVP/AAc), por medio de la copolimerización a través de radiación ionizante. En este trabajo se estudio la remoción de metales como Fe(III), Cu(II) y Mn(II) por el sistema. Como resultado se demostró que la tendencia de inmovilización sigue el siguiente orden: Fe(III) > Cu(II) > Mn(II). El aumento de la remoción de los iones metálicos se incrementa por medio del tratamiento del sistema a diferentes valores de pH. Se observó que este sistema puede ser reutilizado al menos 4 veces sin llegar a perder su actividad original.

⁴² Hegazy, E., A., *et. al.*, (2000)

⁴³ Fasce, L., A., *et. al.*, (2008)

⁴⁴ Jabbari, E., Nozari, S., (2000)

⁴⁵ Çavus, S., *et. al.*, (2009)

⁴⁶ Kim, S., J., *et. al.*, (2003)

⁴⁷ Ekici, S., Saraydin, D., (2007)

⁴⁸ Gupta, B., *etl al.*, (2007)

⁴⁹ El-Hag Ali, A., *et. al.*, (2003)

En lo que corresponde a los estudios de Poli(A-ProOMe), Caliceti y colaboradores⁵⁰ sintetizaron un hidrogel de Poli(A-ProOMe) conteniendo de 1 a 5% de agente entrecruzante. Se estudio la inclusión y liberación de fármacos en el sistema. Biomoléculas de diferentes pesos moleculares y complejidad estructural pueden ser exitosamente incorporados al sistema. El porcentaje de carga puede ser modulado por medio del uso de un agente entrecruzante que afecta tanto el volumen absorbido así como la difusión de la molécula en el gel. Se estudio también la influencia de la sensibilidad a la temperatura del gel en cuanto al comportamiento de hinchamiento-colapso, así como la influencia del tipo de fármaco que se cargue. Concluyéndose que el sistema podía ser usado en la liberación de fármacos.

Hendri y colaboradores⁵¹, sintetizaron un copolímero de (A-ProOMe/AAc), el cual posee la cualidad de presentar respuesta tanto a la temperatura como al pH. Demostraron que ambos polímeros mantienen su sensibilidad correspondiente dentro del sistema, posteriormente llevaron a cabo el estudio de la permeación de los iones Li y Cs. Los estudios de permeación indican que la separación selectiva de los metales por el copolímero (A-ProOMe/AAc) puede ser controlada cambiando los valores de pH y temperatura, dado que a una temperatura de 30°C y un pH=5 el Cs permea más fácilmente, mientras que a temperaturas de 30°C pero con pH=7 la permeación será similar para ambos metales. Este trabajo fue uno de los pioneros, en cuanto a trabajar sistemas que contengan tanto Poli(A-ProOMe) como PAAc.

En 2005 Hasegawa y colaboradores⁵², sintetizan una membrana de injerto de Poli(A-ProOMe)-g-PAAc con el fin de estudiar la permeación de iones metálicos. Esta membrana fue sintetizada por medio de radiación gamma y demostró ser una membrana sensible tanto al pH como a la temperatura. Los iones estudiados fueron Li, Co y Ni. El estudio de permeación se llevo a cabo en condiciones de temperatura 30°C y pH=6, así como de temperatura de 5°C y pH= 4, esto con el fin de tener, en el primer caso, a las unidades sensibles a la temperatura [Poli(A-ProOMe)] en un estado colapsado y las unidades sensibles al pH (PAAc) en un estado hinchado; en el segundo caso cadenas de poli(A-ProOMe) se encontrarán hinchadas mientras que las cadenas de PAAc se encontrarán colapsadas. En el primer caso permea mejor el Li, mientras que el Ni y el Co permean

⁵⁰ Caliceti, *et. al.*, (2001)

⁵¹ Hendri, J., *et. al.*, (2001)

⁵² Hasegawa, *et. al.*, (2005)

de igual forma, en este caso la diferencia entre la permeación de uno y otro no es muy diferente. En el segundo caso puede verse un considerable incremento en la permeación de iones Li y un decremento importante en la permeación de Ni.

El trabajo más reciente en el que se utilizan en conjunto a éstos dos monómeros ha sido realizado en este grupo de trabajo.⁵³ Se realizó la síntesis de hidrogeles de poli(ácido acrílico) y acrilóil-L-prolina metil ester. Se comprobó que el sistema mantuviera tanto la sensibilidad al pH así como a la temperatura. Posteriormente se llevaron a cabo pruebas preliminares con el fin de observar si este sistema era capaz de inmovilizar Cu^{2+} . La inmovilización de los iones Cu se llevó a cabo bajo diferentes condiciones, obteniéndose buenos porcentajes de inmovilización. El principal problema que presentó el sistema citado, fue su manipulación, ya que al estar el hidrogel hinchado, éste se volvía poco manejable y en ocasiones llegó a partirse. Esto demuestra que el sistema no es del todo conveniente para este tipo de aplicación, ya que puede existir un desprendimiento de partes del gel durante el proceso de inmovilización.

Con el fin de mejorar este sistema para seguir trabajando sobre esta línea de inmovilización de iones metálicos, se decidió trabajar el mismo sistema pero ahora injertado en una matriz polimérica, la cual le diera el soporte necesario y mejorara las condiciones de manipulación.

Como se puede observar tanto el PAAc como la poli(A-ProOMe) han sido trabajados para la inmovilización de biomoléculas así como inmovilización de metales pesados para la limpieza de aguas de desecho. Ahora bien el manejar un sistema en el que se tenga tanto sensibilidad al pH como a la temperatura abre un campo de aplicaciones mucho mayor.

La innovación del trabajo presente se encuentra en el uso de una matriz polimérica que presente buenas propiedades mecánicas por sí misma. Aparte el presente trabajo sentará un precedente en cuanto al comportamiento del sistema, ayudando a que futuras investigaciones tengan un punto de partida.

Las dos líneas de investigación que saltan a la vista son trabajar el sistema para inmovilización de metales pesados, así como para la inmovilización de biomoléculas. Dado que dentro del grupo

⁵³ G. Gonzalez, (2008)

existe un precedente de este sistema, en cuanto a la inmovilización de metales pesados, se decidió seguir este camino para poder hacer una comparación de ambos.

1.10 Técnicas de caracterización de polímeros

Existe una gran variedad de técnicas para caracterizar a los materiales poliméricos, dentro de las cuales encontramos a la espectroscopia de infrarrojo (FTIR), por medio de ésta técnica es posible observar los diferentes tipos de grupos funcionales de algún material polimérico en estudio.

Dentro de las técnicas que estudian las transiciones térmicas, así como la resistencia a la temperatura se tiene a la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA), respectivamente.

1.10.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR)

La espectroscopía de infrarrojo⁵⁴ es una técnica basada en el hecho de que las radiaciones con frecuencias en la zona del IR producen cambios en los niveles vibracionales de las moléculas en los que están implicados los diferentes niveles rotacionales existentes en cada estado vibracional.

En términos sencillos un espectro de infrarrojo se obtiene cuando se hace incidir radiación electromagnética IR a través de una muestra y se determina que fracción de la radiación incidente es absorbida en una energía particular. La energía a la cual aparecen las bandas en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de la vibración de una parte de las moléculas de la muestra.

Se le conoce como espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier (FT-IR), debido a que se aplica la operación matemática de Transformada de Fourier la cual convierte un interferograma en un espectro.

Existen diferentes tipos de aditamentos auxiliares en el análisis de muestras por medio de FTIR, uno de ellos es la celda de reflectancia total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*), esta

⁵⁴ Barbara Stuart, *et. al.*, Modern Infrared Spectroscopy, Jhon Wiley and Sons, UK, p. 1-45.

celda es utilizada para el análisis de las superficies de los materiales, para la caracterización de materiales que no sean posible analizarlos por medio de espectroscopía de transmitancia, ya sea porque absorben mucho o poco y para películas delgadas. En esta técnica, no se necesita ningún tipo de preparación de la muestra.

En la espectroscopía de IR con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), la superficie de la muestra se presiona contra la superficie del cristal ZnSe, Ge o diamante. La radiación IR que viene del espectrofotómetro entra en el cristal y es reflejada posteriormente a través del cristal, a continuación se refleja a través del cristal y penetra en la muestra con una cantidad finita de cada reflexión a lo largo de la superficie, a través de la llamada onda evanescente. Una vez que el haz sale del cristal, se dirige fuera del mismo y continua de manera normal hacia el detector.

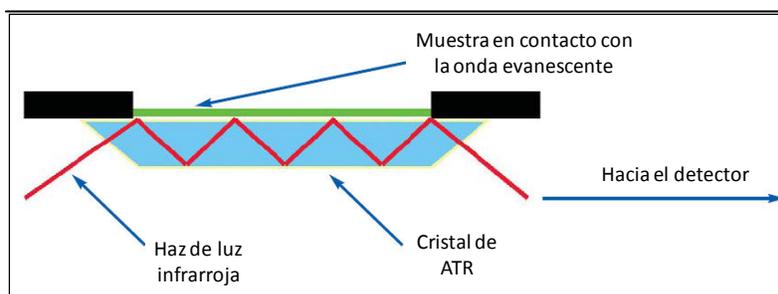


Figura 1.20 Funcionamiento de la espectroscopía FTIR-ATR.

1.10.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, *differential scanning calorimetry*)⁵⁵, es una técnica en la cual se mide la diferencia en la cantidad de calor requerido para incrementar la temperatura de una muestra que se somete a transformaciones física, tales como transiciones de fase, en comparación con una referencia, en función del tiempo. Tanto la referencia como la muestra se mantienen a la misma temperatura a través del experimento. La referencia es un material inerte como aluminio, o una charola de aluminio vacía. La temperatura tanto de la referencia como de la muestra se incrementa a una velocidad constante.

⁵⁵ Groenewoud, W., (2001), Characterization of Polymers by *Thermal Analysis*, Elsevier, USA, p. 10.

Los calorímetros son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o liberado durante dichas transiciones y registrarlo en un gráfico de flujo de calor en función de la temperatura. El calor que fluye en la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por ejemplo, conforme una muestra sólida se funde se requiere que fluya más calor a la muestra para incrementar su temperatura a la misma velocidad que la de la referencia.

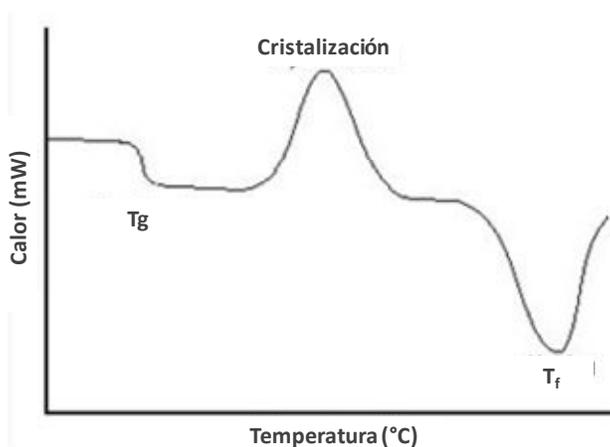


Figura 1.21 Curva esquemática de DSC que muestra tres diferentes tipos de transiciones de fase.

La aplicación principal de ésta técnica es el estudio de transiciones de fase, como la temperatura de fusión (T_f), temperatura de transición vítrea (T_g) o descomposición térmica, oxidaciones o descomposición de las muestras. A continuación se muestra un esquema de un gráfico de DSC en donde se observan diferentes tipos de transiciones.

1.10.3 Análisis Térmogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA, *thermogravimetric analysis*)^{56,57}, monitorea la cantidad y velocidad de cambio en peso de un material en función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada. Las medidas se utilizan principalmente para determinar la composición del material y para predecir su estabilidad térmica desde temperatura ambiente hasta temperaturas

⁵⁶ Skoog, D., Holler, J., Crouch, S., *Principios de Análisis Instrumental*, 6ta. Ed., p.p. 894-900.

⁵⁷ Groenewoud, W., (2001), *Characterization of Polymers by Thermal Analysis*, Elsevier, USA, p. p. 61-62.

por arriba de los 1000°C. Esta técnica es capaz de caracterizar materiales que exhiben una pérdida o ganancia de peso debida a la descomposición, oxidación o deshidratación.

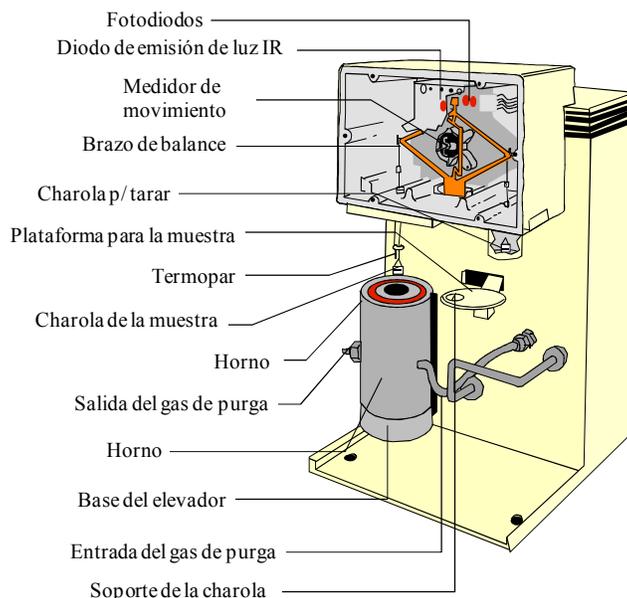


Figura 1.22 Esquema de un TGA mostrando algunas de sus partes principales.

Dentro de las aplicaciones de esta técnica se encuentran: la identificación de polímeros, determinación de humedad, aproximación al porcentaje en masa de mezclas, estabilidad y descomposición térmica, cálculos de entalpías y análisis de composición.

Los instrumentos comerciales de TGA (Figura 1.22) constan, principalmente, de: una microbalanza con una charola en donde se coloca la muestra, un horno, un sistema de gas de purga y un ordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de los datos.

1.10.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible⁵⁸ tiene como fundamento la absorción de la radiación ultravioleta-visible (190 a 800 nm) por la materia, ocasionando la excitación de un electrón del

⁵⁸ Harris, D., 1998.

estado basal a uno excitado, cuantificándose el exceso de energía absorbida la cual el electrón libera en forma de calor. Se utiliza para el análisis de compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos α y β insaturados, así como para conocer la concentración de muestras problemas que presenten un máximo de absorción en una longitud de onda específica.

La base teórica se encuentra contenida en la Ley Lambert-Beer ($A=\epsilon lc$), donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de absorción molar, l es el camino óptico del haz y c es la concentración del material.

Un espectrofotómetro UV-Vis esencialmente consta de: a) Una lámpara de deuterio, la cual emite radiación electromagnética en la región del UV, b) Una lámpara de tungsteno, que emite radiación de la parte del visible, c) Un sistema de lentes y espejos que dividen el haz de luz en dos, uno pasa por una celda que contiene al blanco y el otro pasa por la celda que contiene a la disolución problema, d) Detector y e) Sistema de registro del espectro, el espectro se representa como la absorbancia en función de la longitud de onda.

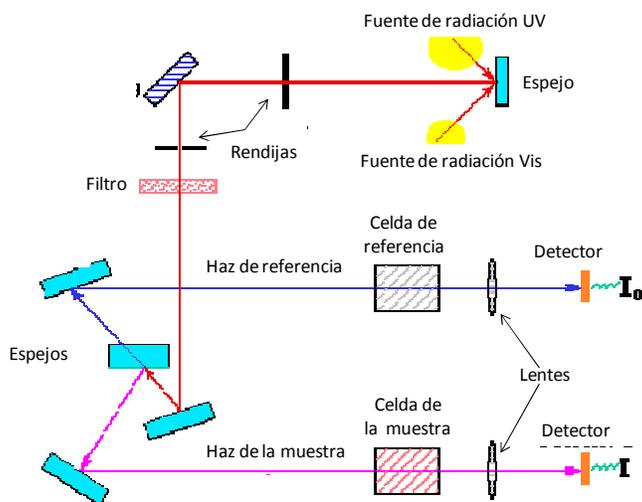


Figura 1.23 Diagrama de los componentes típicos de un espectrofotómetro UV-Vis

CAPÍTULO II.

Desarrollo experimental

2.1 Reactivos y disolventes

Los reactivos y disolventes: L-prolina metil éster hidrociorada (*Aldrich Co.*), NaCl (*J.T. Baker*), Na_3SO_4 (*J.T. Baker*), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Mallinckrodt AR*), MeOH (*J.T. Baker*) y las películas de polipropileno isotáctico (iPP) (*PEMEX*); se utilizaron tal cual fueron enviados por el proveedor correspondiente.

Previo a la síntesis de acrilóil-L-prolina metil éster, el cloroformo y la trietilamina fueron destilados por medio de una destilación simple. El cloruro de acrilóilo se destiló mediante una destilación a presión reducida. Las diferentes destilaciones fueron hechas con el fin de evitar que los disolventes tuvieran un exceso de agua y esto interfiriera negativamente en la reacción de síntesis.

En la figura 2.1 se muestran las estructuras químicas de algunos de los compuestos antes mencionados.

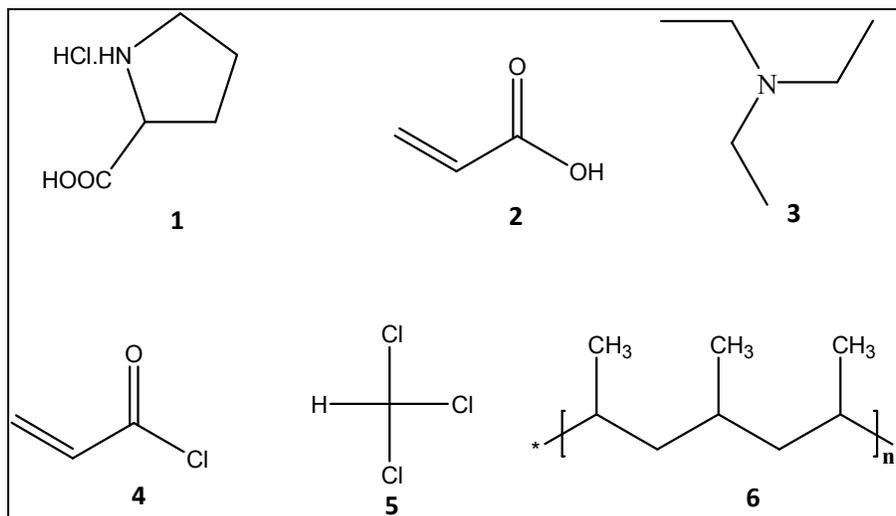


Figura 2.1 Estructuras químicas de algunos de los reactivos empleados

2.2 Síntesis del monómero acrilil-L-prolina metil éster (A-ProOMe)

Se prepara una disolución L-prolina metil éster hidrociorada (30g, 0.1822 mol) en cloroformo ($\cong 145$ mL), una vez disuelta toda la prolina se agrega trietilamina (40.4g, mol). Posteriormente se añade gota a gota cloruro de acrililo (17.6g, mol) a la disolución. El cloruro de acrililo fue previamente disuelto en cloroformo (100 mL). Una vez terminada la adición del cloruro de acrililo, el sistema se mantiene a -10°C , con agitación vigorosa durante 1 hora. Transcurrido este tiempo se cambia la temperatura a 0°C y se mantiene en agitación durante 3 hrs más. Para alcanzar la temperatura de -10°C se utilizó un baño con hielo, sal y acetona.

El producto final se filtra por gravedad, para eliminar el sólido formado durante la reacción. La disolución obtenida se lava 3 veces con una disolución acuosa saturada de NaCl, para posteriormente secarla con Na_2SO_4 anhidro. Finalmente se elimina el disolvente por medio de evaporación lenta y se obtiene el monómero de A-ProOMe, el cual resulto ser un aceite.

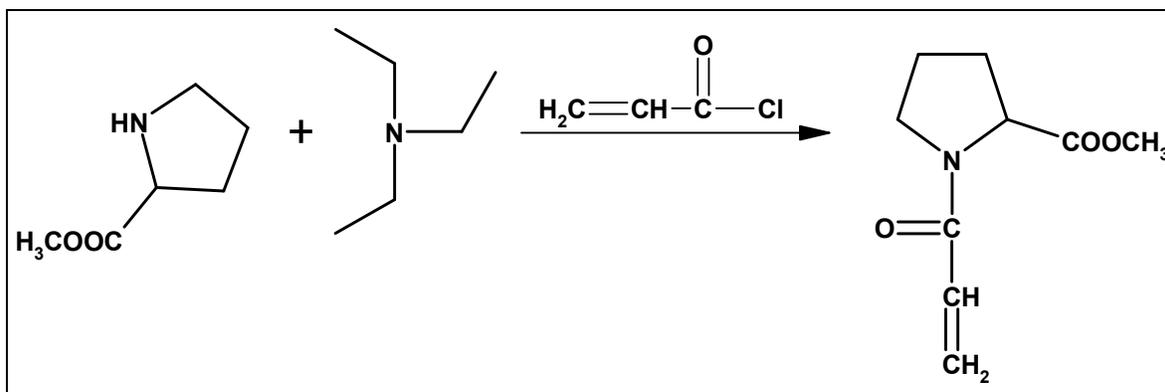


Figura 2.2 Esquema de la síntesis de A-ProOMe

2.3 Tratamiento previo de ácido acrílico (AAc)

Antes de comenzar con la síntesis de las películas, el AAc se destiló por medio de una destilación al vacío a una $T \leq 60^{\circ}\text{C}$. Esto tiene como propósito la eliminación de los inhibidores que contiene el AAc comercial con lo cual evitaremos posibles contaminaciones durante el proceso de síntesis de las películas.

Una vez destilado el AAC se coloca en un frasco de ámbar y se almacena en el refrigerador para evitar la posible homopolimerización inducida por calor o luz.

2.4 Síntesis del copolímero de injerto de PP-g-(AAc/A-ProOMe) por el método directo de un paso.

Para llevar a cabo la síntesis se fabrican ampollitas de vidrio Pyrex, con un diámetro de 0.5 cm y una altura de entre 10 y 15 cm (Fig. 4.1). Dentro de la ampollita se coloca una película de polipropileno con dimensiones de 4 cm x 1.2 cm, las ampollitas se cargan con una disolución de la mezcla de A-ProOMe y AAC, en una proporción en volumen 20/80, disueltas en MeOH o H₂O. La relación mezcla de monómeros/disolvente en todos los casos fue de (40/60, v/v).

Dado que se debe mantener una atmósfera inerte, es necesario eliminar el aire de las ampollitas. Para ello, las ampollitas se colocan en la línea de vacío y se congelan sumergiéndolas en nitrógeno líquido. Una vez congeladas se acciona el vacío y se mantiene así por 15 minutos, después de lo cual se cierra el vacío y se descongelan las ampollitas con un baño de agua a temperatura ambiente. El proceso se repite por triplicado para finalmente sellar las ampollitas por medio de un soplete. Las ampollitas son irradiadas en el GB651 PT. Anteriormente se determinó la razón de dosis que recibía cada una de las posiciones del irradiador, por lo cual ya se tienen asignadas las posiciones en las cuales se tienen las razones de dosis necesarias para este estudio.

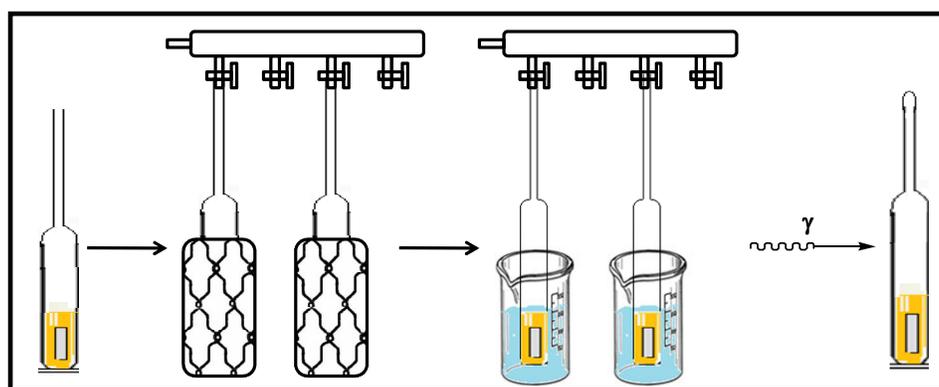


Figura 2.3 Esquema del proceso de injerto

Para encontrar las mejores condiciones para llevar a cabo la síntesis se estudiaron varios parámetros, se varió la razón de dosis (4 y 10.6 kGy/h), dosis de radiación (2.5 -15 kGy), el

disolvente (MeOH y agua) y la relación de concentración en por ciento en vol. de los monómeros (20/80 y 30/70, A-ProOMe/AAC).

2.5 Síntesis del copolímero de injerto de (PP-g-PAAC)-g-PA-ProOMe)

2.5.1 Preirradiación de las películas de polipropileno

Se irradia la película de PP en presencia de oxígeno, para lo cual se cargan las películas de PP en las ampollitas mencionadas anteriormente y se mandan a irradiar con una $I=4.7$ kGy/h y una $D=10$ kGy.

2.5.2. Injerto de PAAC sobre la película de PP

Una vez irradiadas las películas, las ampollitas se cargan con una disolución AAC/H₂O (1:1). En este caso las ampollitas son burbujeadas con un gas inerte para eliminar el oxígeno. Se burbujea argón dentro de la ampollita a través de un capilar por espacio de 20 min, una vez transcurrido el tiempo se sellan por medio de un soplete.

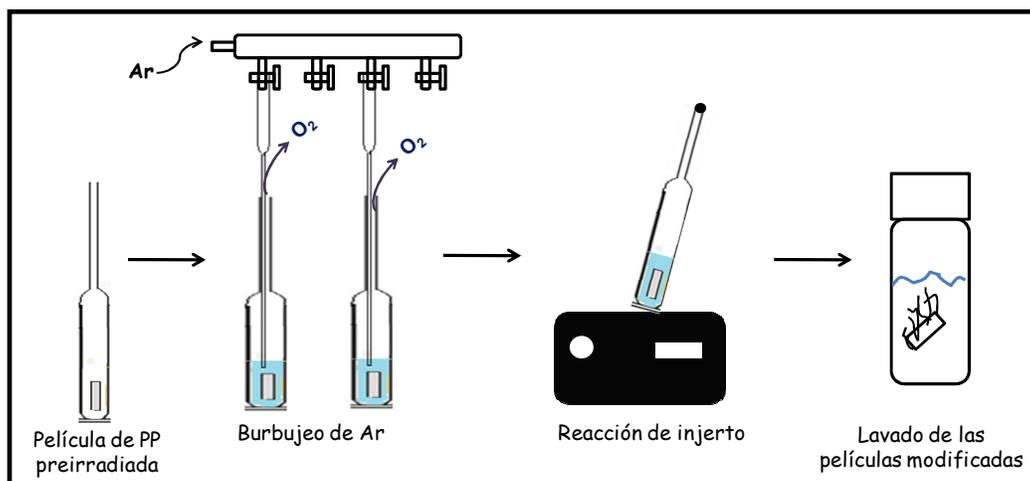


Figura 2.4 Esquema de los pasos para llevar a cabo el injerto de PAAC sobre las películas de PP

Una vez selladas las ampollitas se colocan en un baño a una temperatura de 60°C para llevar a cabo la polimerización. Se varía el tiempo que permanecen las ampollitas en el baño con la finalidad de obtener diferentes porcentajes de injertos. Una vez transcurrido el tiempo

correspondiente, se abren las ampollitas y se lavan las películas de PP injertadas, primero con agua y posteriormente se dejan lavando por espacio de 24 hrs. en MeOH para eliminar todo el homopolímero restante. Finalmente las películas se secan en una estufa de vacío para eliminar cualquier traza de disolvente.

2.5.3 Injerto de PA-ProOMe sobre la película de PP-g-PAAc por el método directo

Como paso final se colocan las películas de PP-g-PAAc en una ampollita y se carga con una disolución de A-ProOMe/MeOH con una relación de porcentaje en volumen 20/80. En este paso la desgasificación de las muestras es por medio de vacío (proceso detallado anteriormente). Una vez desgasificadas las muestras se mandan a irradiar con una $I=4.7$ kGy/h y una dosis variable en algunos casos.

En esta parte se hicieron experimentos con películas en las cuales se varió el porcentaje de injerto de AAc (45, 125, 113, 139 y 351.3). También se varió la relación en volumen de monómero/disolvente A-ProOMe/MeOH (10/90, 20/80, 30/70 y 40/60).

2.6 Determinación del hinchamiento límite en agua destilada a temperatura ambiente

Con el fin de conocer el tiempo mínimo requerido para alcanzar un hinchamiento máximo en las diferentes películas sintetizadas, se realiza el siguiente procedimiento:

- 1) Se pesan las películas modificadas secas. Se utilizan 3 películas diferentes, una para cada sistema sintetizado [PP-g-(AAc/A-ProOMe), PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-A-ProOMe
- 2) Se coloca la película dentro de un vaso con agua destilada, el cual se encuentra dentro de un baño (Marca "EVESE" y modelo "FC 20") y se comienza a tomar el tiempo.
- 3) A diferentes tiempos se saca la película del agua, se le quita el exceso de la misma con una toalla de papel absorbente y se procede a pesarla registrando el aumento de peso.
- 4) Para el procesamiento de datos se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{hinchamiento} = [(W_f - W_i) / W_i] \times 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

- 5) donde W_i y W_f son el peso de la película seca e hinchada respectivamente.

2.7 Determinación de pH crítico

Dado que se espera que las películas presenten una determinada respuesta al pH, se utilizan diferentes disoluciones con diferentes pH para realizar la prueba. La preparación de las disoluciones se detalla a continuación:

- 1) Se preparan 50 mL de una disolución de fosfato ácido de sodio (Na_2HPO_4) 0.2 M y 50 mL de una disolución de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 0.1 M.
- 2) Para obtener un intervalo amplio de pH's se realizan diferentes disoluciones *buffer*. A continuación se detallan las mezclas utilizadas para preparar las disoluciones *buffer* correspondientes:

pH	2.4	2.8	3.1	3.7	4.0	4.4	4.9	5.6	6.9	8.2	8.4	9.1
Na_2HPO_4 (mL)	1	10.3	17.8	23.4	25.8	27.9	30.2	33.1	41.2	48.2	50	50
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (mL)	49	39.7	32.2	26.6	24.2	22.1	19.8	16.9	8.8	1.8	0.4	0

- 3) Una vez que se tienen los pH's correspondientes, se pesan 3 películas diferentes, una para cada sistema sintetizado [PP-g-(AAc/A-ProOMe), PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-A-ProOMe].
- 4) Una vez pesadas las películas se colocan en un frasco con la disolución amortiguadora y se colocan en un baño maría a temperatura ambiente.
- 5) Se mantienen en el baño de acuerdo al tiempo de hinchamiento límite obtenido para cada sistema. Una vez transcurrido el tiempo la película se extrae de la disolución, se le quita el excedente de agua con una toalla de papel y se pesa.
- 6) Posteriormente se coloca en otra disolución y se repiten los pasos 4 y 5.
- 7) Una vez obtenido los datos, se obtiene el % de hinchamiento se obtiene utilizando la Ec. 1.
- 8) Se elabora una gráfica de % de hinchamiento en función del pH.
- 9) Se determina el pH crítico del sistema.

2.8 Determinación de la reversibilidad de respuesta al pH

- 1) Se toman dos disoluciones *buffer*, la de pH=2 y la de pH=10.2
- 2) Se pesa una película de cada sistema sintetizado y se coloca primero en la disolución *buffer* de pH=2.
- 3) Una vez transcurrido el tiempo de hinchamiento límite de cada uno de los sistemas, se saca la película de la disolución y se seca el exceso de agua con una toalla de papel, para finalmente obtener el peso de la película.
- 4) Posteriormente se cambia la película al *buffer* de pH=10.2 y se repite el paso 3.
- 5) Con los datos se obtiene el % de hinchamiento y se grafica el % de hinchamiento en función del pH.

2.9 Respuesta a la temperatura

Por medio de este experimento se pretende encontrar un cambio de hidrofiliicidad a una temperatura específica usando los sistemas antes sintetizados. Para lo anterior se llevan a cabo los siguientes pasos:

- 1) Se seleccionan 3 muestras para cada sistema [PP-g-(AAc/A-ProOMe), PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-A-ProOMe].
- 2) Se colocan las películas en un frasco con agua destilada y éste se coloca en un baño a una temperatura controlada dada.
- 3) Una vez transcurrido el tiempo de hinchamiento límite, previamente obtenido, para cada sistema, se elimina el exceso de agua de las películas y se registra el peso final de las muestras.
- 4) Se vuelven a colocar las películas a una temperatura diferente y se repite el paso 3.
- 5) Se calcula el % de hinchamiento límite y se realiza la gráfica de % de hinchamiento en función de la temperatura.
- 6) Por medio de la gráfica se obtiene la temperatura a la cual existe un cambio de hidrofiliicidad en el sistema.

2.10 Caracterización por espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR)

Se toman diferentes ejemplos de las muestras sintetizadas con el fin de observar por medio de la técnica de infrarrojo el cambio que se va dando en cada uno de los sistemas y sea posible obtener una confirmación más de haber obtenido los sistemas deseados. Los espectros se obtuvieron en un Equipo *Spectrum 100* de *Perkin Elmer* con accesorios de reflectancia total atenuada (ATR) de diamante, con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.11 Análisis termogravimétrico (TGA)

La muestra se analiza en un equipo TGA Q50. Para el análisis se toma una pequeña porción de la muestra seca, alrededor de 5 mg, se colocan en la charola del equipo y se comienza el análisis. La rampa de calentamiento va desde temperatura ambiente hasta 250°C .

2.12 Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se lleva a cabo en un equipo de calorimetría diferencial de barrido TA *Instruments* modelo 2010. Con el fin de eliminar cualquier residuo de agua que contengan las películas, previo al experimento, éstas se secan bien en una estufa de vacío. En una charola de aluminio se pesan alrededor de 5mg de la muestra y se sella a presión.

Se utiliza la misma rampa de calentamiento usada para el análisis termogravimétrico. Finalmente se obtiene el termograma correspondiente.

2.13 Prueba de inmovilización de Cu en las películas modificadas.

Para llevar a cabo el proceso de inmovilización de Cu en las películas modificadas es necesario construir primero una curva de calibración, para posteriormente hacer el análisis de las muestras problema.

2.13.1 Obtención de la curva de calibración:

- 1) Se prepara una disolución 0.01M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- 2) En matraces de 10 mL se colocan 5, 4, 3, 2 y 1 mL de la disolución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01M y se agrega a cada matraz 5 mL de una disolución 0.01M de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y se llevan al aforo con agua destilada.
- 3) Una vez preparadas las disoluciones se mide la absorbancia en un espectrofotómetro de UV-Vis en un intervalo de 600 a 900 nm. Con los datos obtenidos se construye la curva de calibración.

2.13.2 Inmovilización de cobre en las muestras problema:

- 1) Las películas modificadas se colocan en tubos de ensaye y se les agregan 5 mL de una disolución 0.01M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se utilizaron películas de los diferentes sistemas sintetizados.
- 2) Se mantienen dentro de la disolución el tiempo en el que alcanzan el hinchamiento máximo, el cual se obtuvo con anterioridad.
- 3) Una vez transcurrido el tiempo se toman 3 mL de la disolución y se colocan en un matraz de 10 mL, se le agrega también 5 mL de EDTA y se lleva al aforo con agua destilada.
- 4) Se mide la absorbancia de la disolución en un espectrofotómetro de UV-Vis.
- 5) Para el tratamiento de datos se utiliza la ecuación obtenida de la curva de calibración y los datos finales de la cantidad de cobre inmovilizada por la película, se reportan en términos de mg inmovilizados de Cu^{2+} /mg de Polímero de la muestra problema.
- 6) Con el fin de efectuar la descarga de Cu de las películas, se sumergen en 5 mL de una disolución de EDTA 0.1M durante 8 h. Una vez transcurrido el tiempo, se secan en la estufa de vacío.
- 7) Una vez secas se registra el peso y se procede a repetir los pasos 1-5 utilizando las mismas películas. Con esto se verá que tan reutilizable resulta ser el sistema.

CAPÍTULO III.

Resultados y discusiones

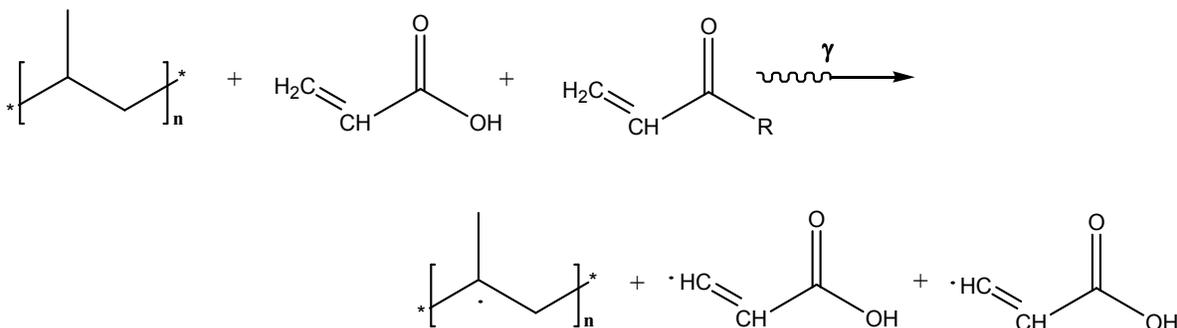
Con el fin de hacer una comparación entre los diferentes sistemas obtenidos, primero se detallarán las condiciones bajo las cuales fueron sintetizados, para posteriormente comparar de manera conjunta las propiedades de pH crítico, reversibilidad y LCST, así como sus análisis realizados mediante: FTIR-ATR, DSC y TGA de todos los sistemas.

3. 1 Estudio del copolímero de injerto de PP-g-[PAAc/Poli(A-ProOMe)]

3.1.1 Mecanismo de Injerto

A continuación se detalla un mecanismo hipotético de injerto para el método directo, el cual consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación, las cuales se detallan a continuación:

Iniciación:

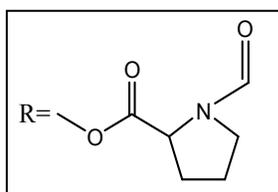
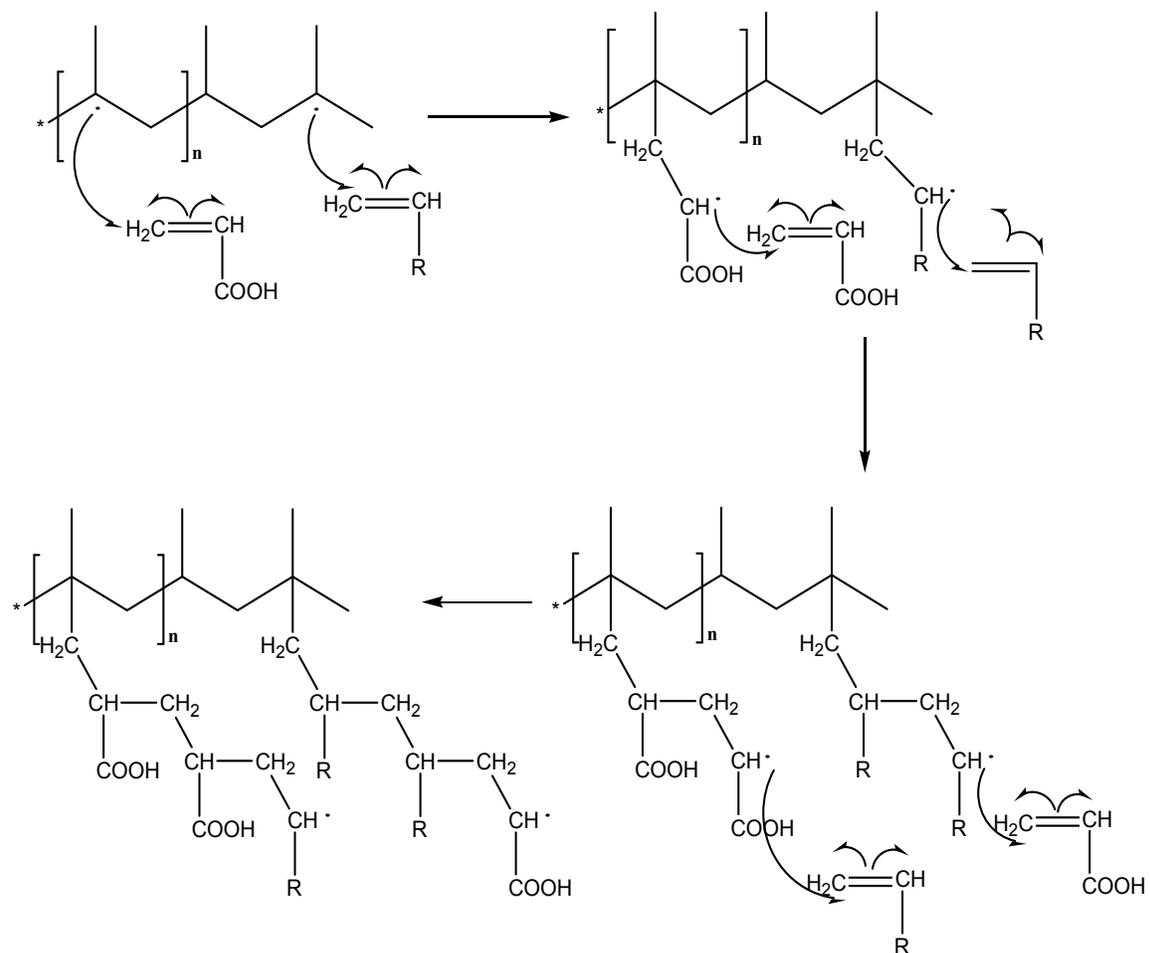


En este paso, se irradia en forma simultánea el PP y los monómeros, por lo tanto existe la posibilidad que los tres reactivos se ionicen y se formen radicales de de todos para posteriormente continuar propagándose y formando tanto el polímero de injerto como el homopolímero correspondiente.

Propagación:

El PP puede reaccionar tanto con el monómero de AAc como con el monómero de A-ProOMe para formar los copolímeros de injerto, esto dependerá de la reactividad de cada uno de los monómeros.

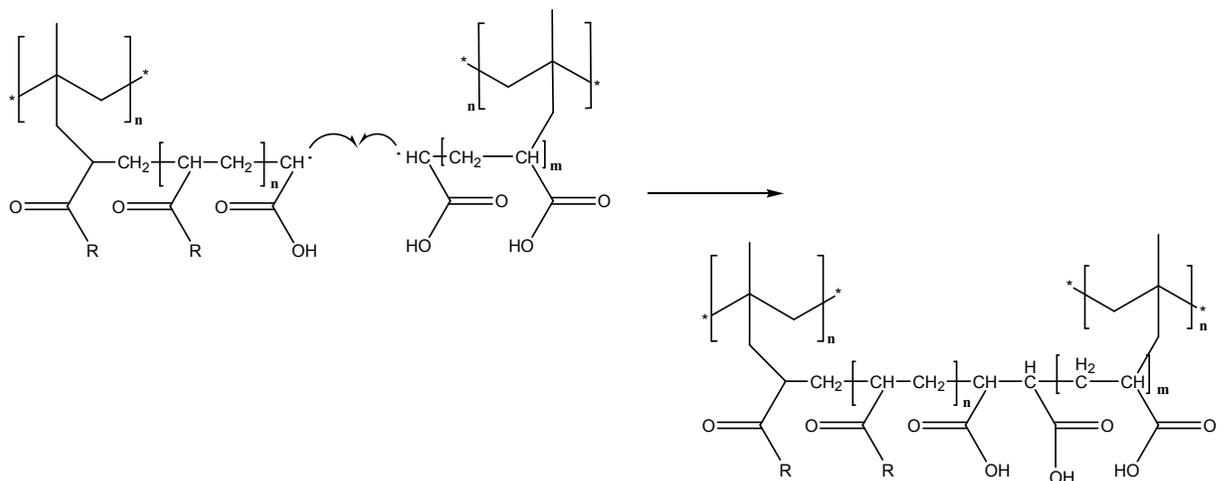
En el mecanismo que a continuación se detalla, sólo se toma en cuenta que se encuentra ionizado el PP y partiendo de esta premisa se construye el mecanismo de reacción, aunque esta es sólo una pequeña parte del tipo de reacciones que ocurren dentro de la ampollita, ya que, por ejemplo, no se detalla la reacción en la cual se forma el homopolímero.



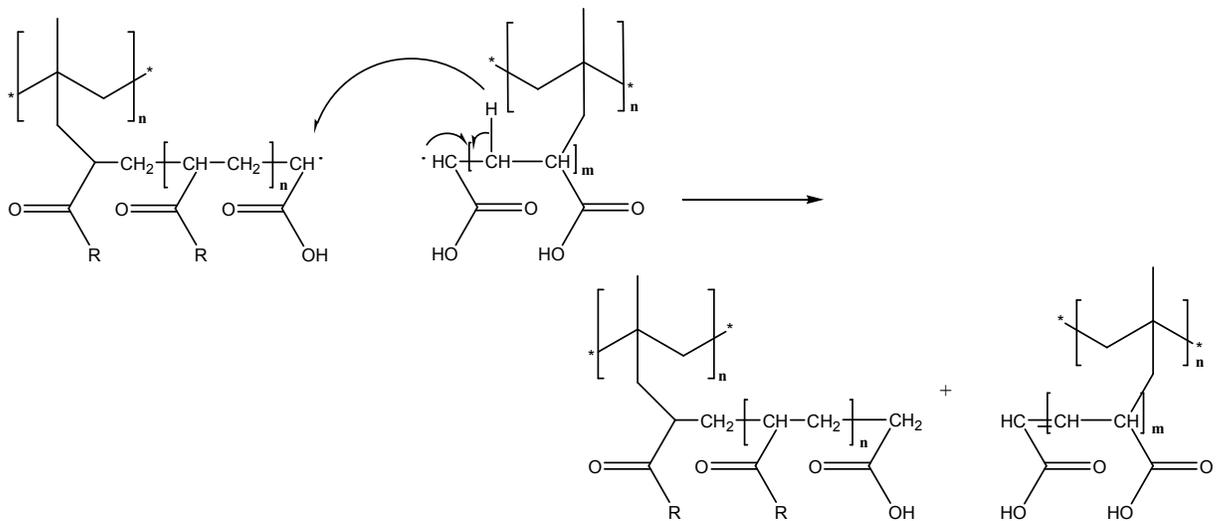
Terminación:

En este paso existen dos posibilidades: la terminación puede darse cuando dos macrorradicales se combinan por medio de la formación de un nuevo enlace para formar un nuevo macrorradical (combinación) o cuando existe un acercamiento entre dos cadenas poliméricas, una de ellas podrá abstraer un hidrógeno del otro macrorradical. Se obtendrán dos macrorradicales, uno contendrá una insaturación y el otro permanecerá totalmente saturado.

Combinación:



Desproporción:



3.1.2 Variación de la razón de dosis

Tanto la dosis de irradiación, así como la razón de dosis son parámetros importantes que afectan de manera directa el grado de injerto que se llegará a obtener. Al inicio la influencia se basa en la cantidad de radicales generados en el sistema injertado, mientras que conforme avanza la reacción, la influencia radica en la supervivencia de dichos radicales y la terminación de las cadenas injertadas. Con el fin de encontrar una razón de dosis y una dosis adecuada, en la que se obtuvieran porcentajes de injerto altos y en la que no hubiera demasiada homopolimerización, se utilizó una razón de dosis de 4.7 y una de 10.6 kGy/h. En ambos casos la relación de concentración en por ciento en volumen (v/v) de los monómeros fue de 80/20 AAc/A-ProOMe y la relación v/v monómeros/MeOH fue de 40/60.

Generalmente altas dosis de radiación llevan a obtener altos porcentajes de injerto, esto es debido al mejoramiento de la formación de radicales libres en el sistema a injertar y la participación de más radicales en la reacción de injerto. Por el contrario altas razones de dosis, dan como resultado bajos porcentajes de injerto, esto se atribuye a las reacciones de recombinación de los radicales formados y al incremento en la velocidad de terminación.¹

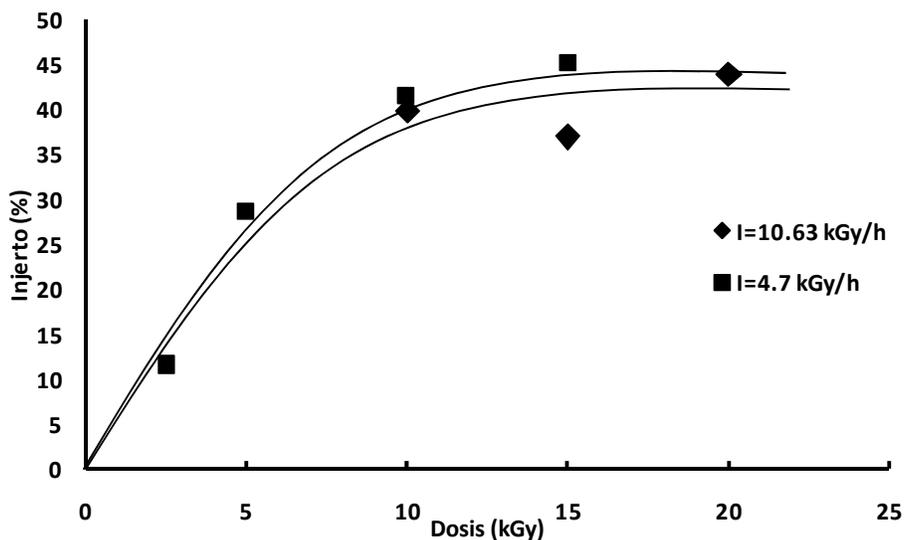
Es importante mencionar que la dosis de radiación está en función del tiempo de injerto cuando se aplica la técnica de irradiación directa, mientras que para el método de preirradiación la dosis de irradiación y el tiempo de injerto son dos parámetros independientes.

Por otra parte, para la irradiación directa, se requieren razones de dosis y dosis relativamente bajas para alcanzar grados de injerto comparables con los obtenidos por medio del método de preirradiación, usando altas dosis.

Se encontró que cuando se utilizó la $I=10.6$ kGy se obtienen porcentajes de injerto muy similares a los obtenidos para la $I=4.7$ kGy. Como ya se dijo, a mayores razones de dosis, existe una mayor producción de radicales libres, pero esto provoca una mayor recombinación de los mismos.

Se observa que a menores intensidades, la relación dosis/injerto presenta una mejor distribución, por lo cual se decidió utilizar la razón de dosis de 4.7 kGy/h, para los experimentos posteriores.

¹ Nasef, M., M., & Hegazy, E., A., (2004), p. 523.



Gráfica 3.1 Injerto de (AAc/A-ProOMe) sobre películas de PP por el método directo, variando la razón de dosis.

3.1.3 Variación del disolvente

Se ha establecido que la naturaleza del disolvente no sólo determina el grado de injerto en la matriz polimérica, sino que también influye en la parte en la cual se llevará a cabo. Si se utiliza un disolvente en el cual la membrana hinche poco, el injerto se dará de manera preferente en la superficie, esto debido a la baja difusión del monómero en la matriz polimérica. Por el otro lado si se utiliza un disolvente que hinche bien a la matriz, y por lo tanto permita una difusión eficiente del monómero, el injerto se dará preferentemente en masa y se obtendrá un injerto más homogéneo.²

El disolvente también influye en la terminación de la reacción de injerto, ya que no sólo existirá la terminación por combinación, sino que también existirá la terminación por transferencia de los radicales formados en la radiólisis del disolvente. Si el solvente tiene una constante de transferencia muy alta, la terminación se dará de forma más rápida, lo que conlleva a obtener

² Nasef, M., M., & Hegazy, E., A., (2004), p. 525.

porcentajes de injertos bajos. Por otro lado constantes de transferencia de cadena bajas darán como resultado porcentajes de injerto altos.³

El-Nesr⁴ llevó a cabo un estudio de la influencia del disolvente cuando copolimerizaba metil metacrilato en una matriz de polipropileno. Se trabajó con una mezcla de MeOH/Decalina y MeOH/n-heptano, encontrándose que la relación a la cual se obtiene el mayor porcentaje de injerto es 30/20 para ambos casos. Observando sólo el injerto cuando se utiliza una composición de disolvente del 50% de MeOH se observa que se obtienen porcentajes de injerto alrededor de 40%.

En el 2001, Hendri⁵ y colaboradores reportaron la síntesis de un gel de A-ProOMe con AAc, el cual se preparó a partir de una mezcla, de los monómeros antes mencionados, en disolución acuosa, que posteriormente se irradió para la obtención del gel. En este caso se utilizó como disolvente al agua debido a que A-ProOMe y AAc sólo pueden ser entrecruzados en medio acuoso. Recientemente se sintetizó un hidrogel de AAc y A-ProOMe, en el cual se utiliza como disolvente al MeOH⁶. En este caso la síntesis se llevo a cabo por medio de dos pasos.

Ya que existen trabajos previos en los cuales se maneja tanto agua como MeOH como disolventes en la síntesis de hidrogeles de AAc y A-ProOMe, y sabiendo que la elección del disolvente tendrá un efecto importante en el porcentaje de injerto, se decidió hacer un estudio comparativo entre estos disolventes para obtener el disolvente que mejor se adecuara a la síntesis del nuevo sistema.

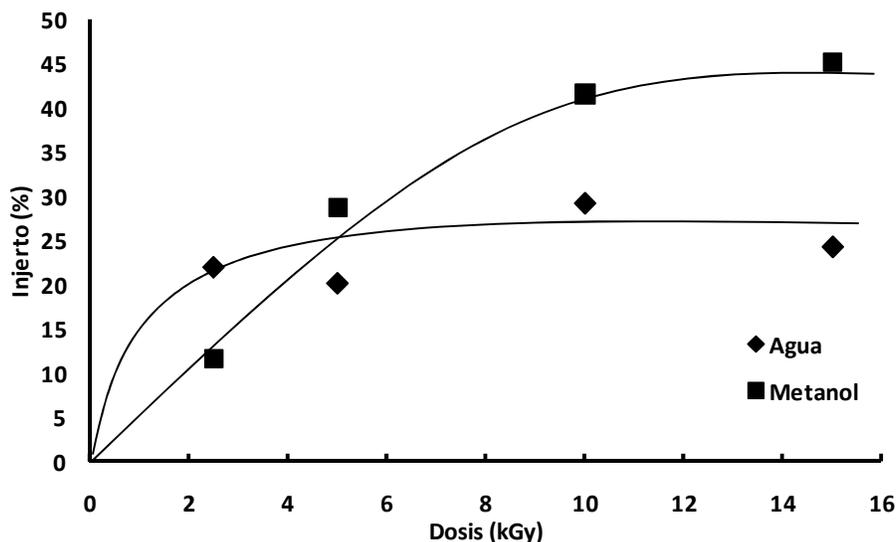
Se trabajó con una relación en volumen (v/v) de mezcla de monómero/disolvente de 40/60, los disolventes utilizados fueron agua y MeOH. La relación v/v de los monómeros AAc/A-ProOMe se mantuvo en 80/20. La intensidad fue de 4.4 kGy/h y se trabajó con un intervalo de dosis de irradiación de 2.5-15 kGy.

³ Nasef, M., M., & Hegazy, E., A., (2004), p. 525.

⁴ El-Nesr, E., (1997), p. 377-379.

⁵ Hendri, J., et. al., (2001), *Rad. Phys. Chem.*, 60, p. 617-624.

⁶ González, G., Tesis de doctorado (2007).



Gráfica 3.2. Injerto de (AAc/A-ProOMe) sobre películas de PP, método directo. Variación del disolvente.

Se observa que cuando se utiliza al metanol como disolvente se obtienen porcentajes de injerto mayores que los obtenidos en el caso del agua. Esto puede ser ocasionado por la solvatación ineficiente de los monómeros, ya que cuando se realizaron las diluciones de los monómeros en agua, se observó una ligera turbidez cuando se agrega la A-ProOMe, indicando que el agua no solubiliza del todo a éste monómero, lo que ocasiona que al haber menos concentración del mismo, el injerto sea menor.

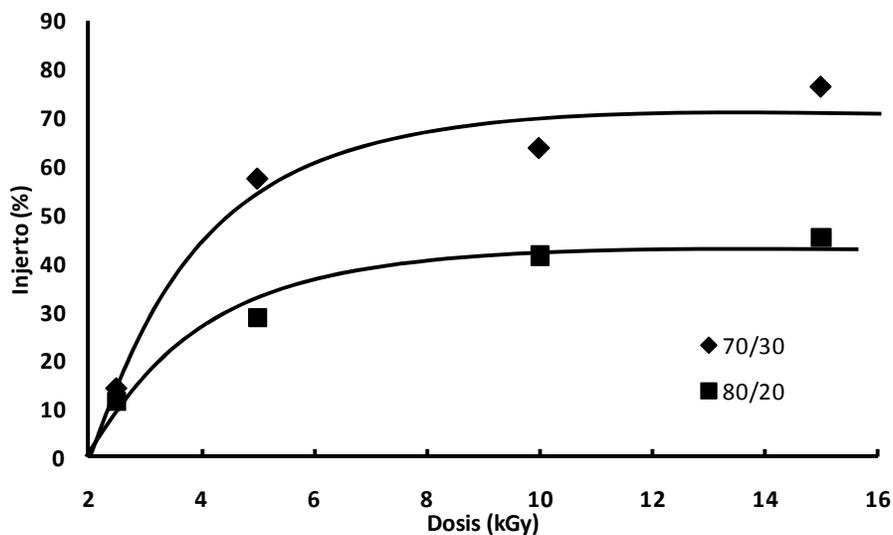
También la radiólisis del agua puede contribuir con el comportamiento observado, ya que la radiólisis aportará una mayor concentración de radicales libres, que la que aporta el MeOH. Al haber más radicales estos pueden llegar a favorecer la homopolimerización de los monómeros correspondientes, evitando que el injerto en las películas sea máximo.

3.1.4 Variación de la concentración de AAc y A-ProOMe

Finalmente se estudió el comportamiento del sistema cuando se varía la concentración de los monómeros. Se procedió a cambiar la relación v/v a 70/30 (AAc/A-ProOMe), manteniendo constante la relación monómeros/disolvente 40/60 [(AAc/A-ProOMe)/MeOH].

Se ha observado que generalmente un incremento en la concentración del monómero provoca un incremento en la velocidad y en el porcentaje de injerto, aunque tanto la velocidad como el porcentaje de injerto final, tienden a alcanzar un estado de saturación a tiempos de irradiación largos y a una cierta concentración de monómero, más allá de la cual incrementos posteriores causan un decremento en ambos parámetros. Este decremento es causado por la disminución de la concentración del monómero y la velocidad de difusión en la zona de injerto cuando la matriz polimérica alcanza su límite máximo de hinchamiento. Por lo tanto el injerto depende fuertemente de la disponibilidad de monómero en los sitios de injerto, esto es simplemente un proceso controlado por la difusión.⁷

En la gráfica que se presenta a continuación, es posible apreciar que conforme se aumenta el porcentaje en volumen de A-ProOMe se obtiene un mayor porcentaje de injerto.



Gráfica 3.3. Injerto de (AAc/A-ProOMe) sobre películas de PP, método directo. Variación de la relación de concentración de los monómeros.

Dado que como se explico anteriormente, el porcentaje de injerto debido al aumento o decremento de la concentración del monómero está regido por el proceso de difusión, lo que ocurre en este caso es lo siguiente:

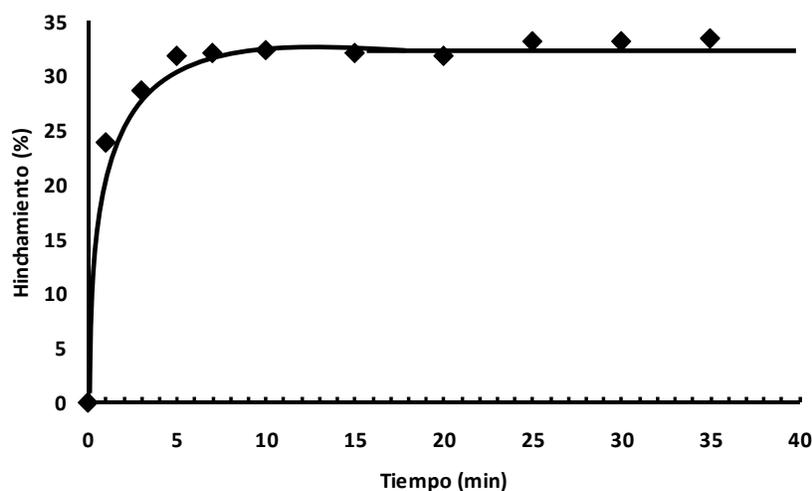
⁷ Nasef, M., M., & Hegazy, E., A., (2004), p. 524-525.

Se pudo observar, al momento de realizar las disoluciones correspondientes, que el AAC presenta una menor solubilidad en MeOH que la que presenta la A-ProOMe. Esto ocasiona que al ser el AAC menos soluble habrá una menor cantidad del mismo involucrado en el copolimerización de injerto y una menor cantidad de AAC se difundirá en la película.

Otro efecto importante involucrado, para la obtención de éstos resultados, es la reactividad de los monómeros, se sabe que el AAC es un monómero muy reactivo, esto ocasionará que la formación de homopolímero⁸ ocurre de una forma rápida, disminuyendo así la concentración de AAC que se puede injertar. Ahora A-ProOMe es un monómero menos reactivo, por lo tanto habrá un mayor injerto del mismo. Es por esto que cuando se disminuye la concentración de AAC, el cual tiende a homopolimerizar, y se aumenta la concentración de A-ProOMe la cual tenderá a injertarse en la matriz polimérica, en lugar de formar homopolímero, el porcentaje de injerto aumenta.

3.1.5 Hinchamiento Límite

Dado que ahora la matriz polimérica tiene injertados grupos hidrofílicos, una vez que la película se sumerja en agua comenzará a absorberla, esto hasta un cierto límite, ya que llegará un momento en el que la película no sea capaz de absorber más agua. El tiempo en el cual alcanza el hinchamiento máximo, se le conoce como tiempo de hinchamiento límite.



Gráfica 3.4. Hinchamiento límite para una muestra sintetizada en un paso.

⁸ Bhattacharya, A., & Misra B., N., (2004), p. 784-786.

El determinar el tiempo de hinchamiento límite sirve para llevar a cabo la determinación de la LCST y el pH crítico del sistema. El estudio se realizó en agua y a temperatura ambiente. Se estudió el sistema de PP-g-[PAAc/Poli(A-ProOMe)] que posee un 44 % de injerto.

Como se observa, el hinchamiento límite se alcanza en tiempos relativamente cortos. El tiempo de hinchamiento límite, nos da una idea del tiempo de respuesta del sistema, es decir, comparando el tiempo de hinchamiento de un hidrogel de PPAc-g-Poli(A-ProOMe)⁹ con nuestro sistema, el hidrogel tarda alrededor de 12 h para alcanzar el hinchamiento límite, mientras que nuestro sistema lo alcanza en tan sólo 10 minutos. En cuanto a la cantidad de agua que absorben, el hidrogel absorbe una cantidad de agua mayor. Si bien es una buena cualidad, esto no quita que el tiempo de respuesta sea demasiado largo, lo que implica una inversión de tiempo mayor, que en dado caso de aplicarse industrialmente repercutirá de manera directa en costos.

3.2 Síntesis del copolímero de injerto (PP-g-PAAc)-g-PA-ProOMe

3.2.1 Síntesis de las películas de PP-g-PAAc.

De los primeros trabajos en los que se reporta el injerto de AAc en alguna matriz polimérica, está el trabajo de Gupta y Chapiro, los cuales injertaron PAAc en PE, encontrando que las condiciones óptimas para llevar a cabo sus injertos era: trabajar a 60°C y con una concentración de AAc del 25%.

En 2006 Aliev y colaboradores¹⁰, injertaron AAc en policarbonato por el método de preirradiación, variando el disolvente utilizado para llevar a cabo el injerto de AAc. Se utilizó como disolvente agua, acetona y mezclas de agua/acetona. Las películas fueron preirradiadas a una razón de dosis de 9 kGy/h y dosis de 50-200 kGy. Las películas preirradiadas se pusieron en contacto con las siguientes disoluciones a) AAc/acetona (50/50 v/v), b) AAc/H₂O (50/50 v/v) y c) AAc/(H₂O/acetona) en diferentes concentraciones, la temperatura para realizar el injerto fue de 80°C. Concluyeron que las condiciones óptimas para llevar a cabo el injerto son: 150 kGy, 80°C y una concentración de monómero del 50%.

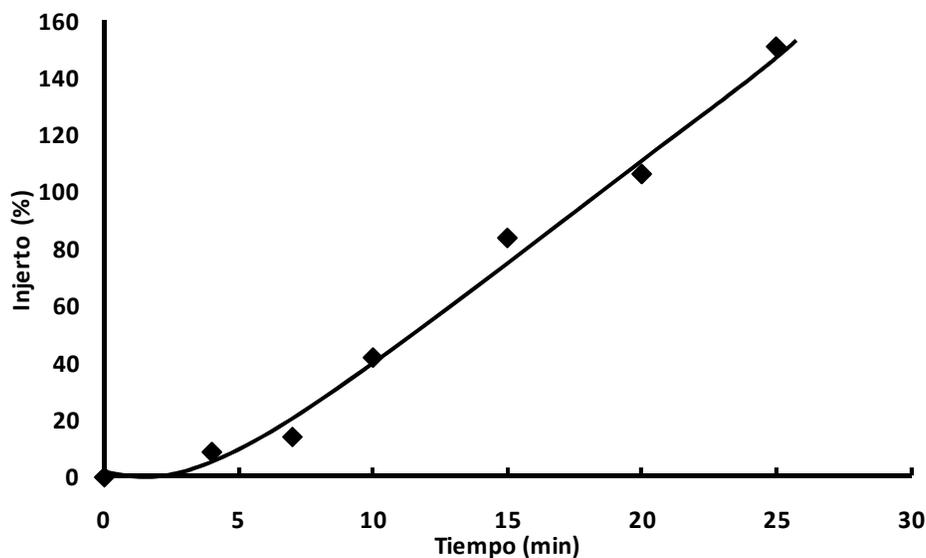
⁹ González, G., (2009), p. 73-75.

¹⁰ Aliev, R., (2000), p. 299-304.

Posteriormente en 2006¹¹, nuestro grupo estudió el injerto de N,N'-dimetil acrilamida y N-isopropil acrilamida en películas de PP por medio del método en dos pasos (preirradiación oxidativa). Se estudió el efecto que tiene la dosis absorbida, la concentración del monómero y el tiempo de reacción en el grado de injerto. Al hacer la comparación de la dosis, se encontró que si la preirradiación de la película se lleva a cabo a 10 kGy se obtienen grados de injerto altos.

Debido a lo anterior y dada la experiencia del grupo en este tipo de sistemas, se decidió trabajar bajo las siguientes condiciones: las películas de PP se irradiaron con una intensidad de 4.7 kGy/h y una dosis de irradiación de 10kGy. Para hacer el injerto de AAc sobre las películas preirradiadas de PP se utilizó una disolución 1:1 (AAc/H₂O) y la temperatura de reacción fue de 60°C.

Se observa que conforme se incrementa el tiempo de reacción también se incrementa el porcentaje de injerto, esto ocurre porque al aumentar el tiempo, hay una mayor producción de radicales, debido al rompimiento de los enlaces peróxido e hidroperóxido (-O-O-, -O-O-H) formados durante la irradiación de las películas de PP, los cuales interaccionan con el AAc para dar paso al injerto.



Gráfica 3.5. Injerto de PAAc en función del tiempo, preirradiación oxidativa.

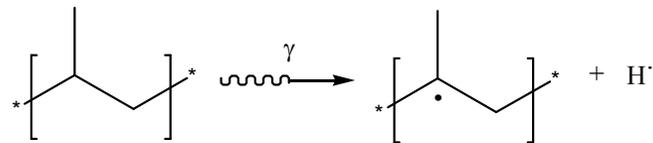
¹¹ Contreras-García, A., *et. al.*, (2006), p. 936-940.

Se observó que el injerto se da en la superficie del polímero, debido que las películas de PP al ser injertadas aumentaban su área. En base a la gráfica obtenida, es posible afirmar que, conforme se siga aumentando el tiempo se irá obteniendo un mayor porcentaje de injerto, hasta un cierto punto, ya que habría un límite de radicales posibles de formar y se alcanzaría una meseta.

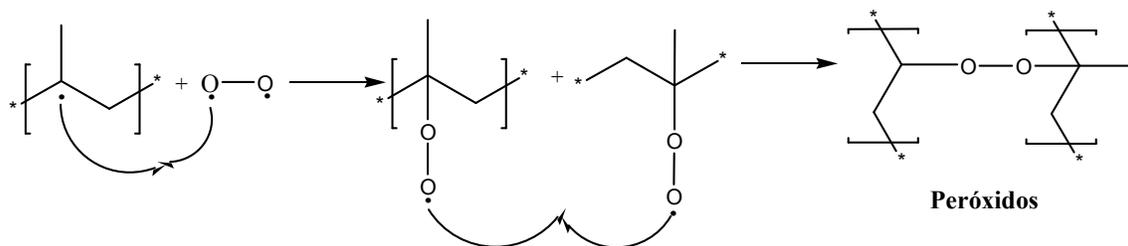
Cuando se obtuvieron injertos de 200% o más, se producen películas quebradizas, rígidas y por lo tanto muy poco maleables. Dado que para este trabajo en particular se requieren películas que sean manejables, se decidió trabajar con películas que presentaran injertos $\cong 125\%$ y 45% , ya que con estos valores de injerto se observa que presentan una buena rigidez y al no ser tan quebradizos son manejables.

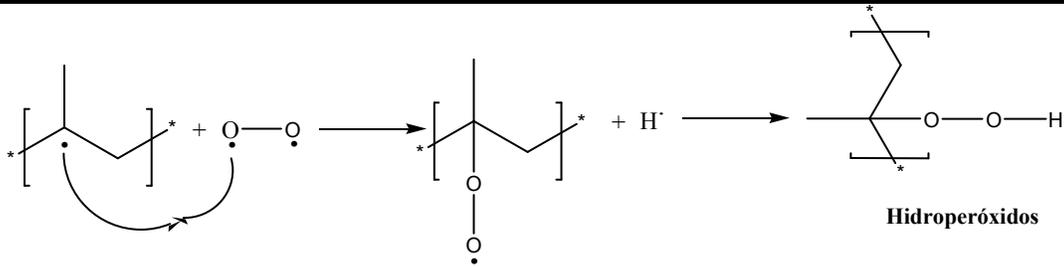
3.2.2 Mecanismo de la reacción de injerto de PP-g-PAAc

El esquema que se presenta es un esquema hipotético del mecanismo de reacción del injerto de PAAc sobre las películas de PP. Como primer paso el PP se irradia para formar radicales alquilo y el radical hidrógeno.



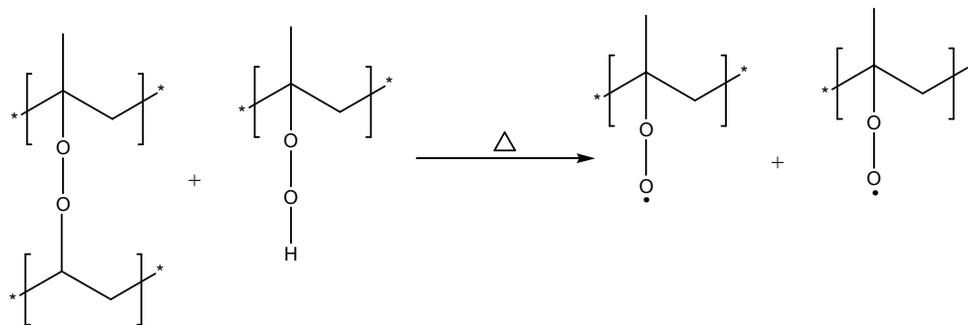
Posteriormente el oxígeno del ambiente reaccionará con los radicales alquilo para formar tanto peróxidos como hidroperóxido.



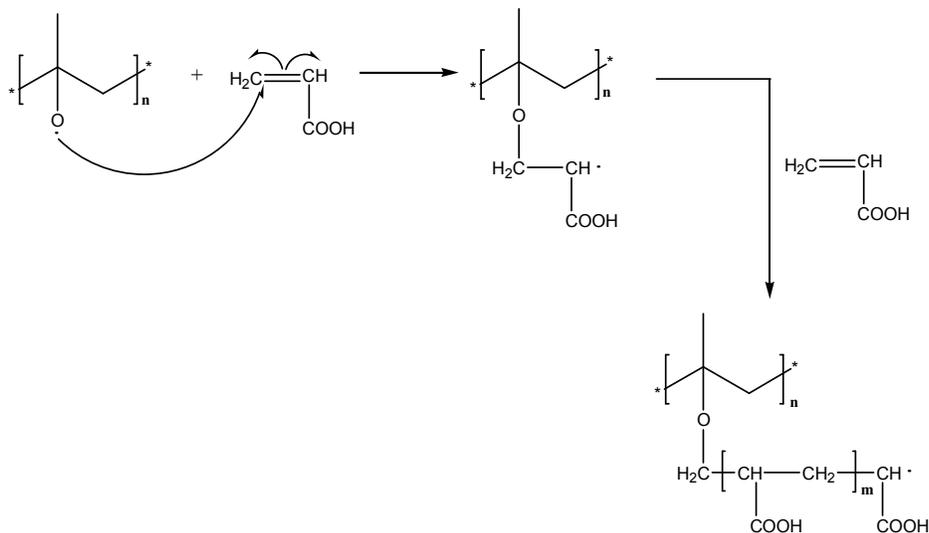


Ya que se han formado los peróxidos e hidroperóxidos, la película junto con la disolución del monómero de AAc se somete a un calentamiento de 60°C para iniciar la reacción de injerto a través de la ruptura de los radicales peróxido e hidroperóxido, los cuales reaccionarán con el monómero de AAc para formar el injerto. En este caso se tienen los tres pasos de reacción: iniciación, propagación y terminación.

a) Iniciación:



b) Propagación:



c) Terminación:

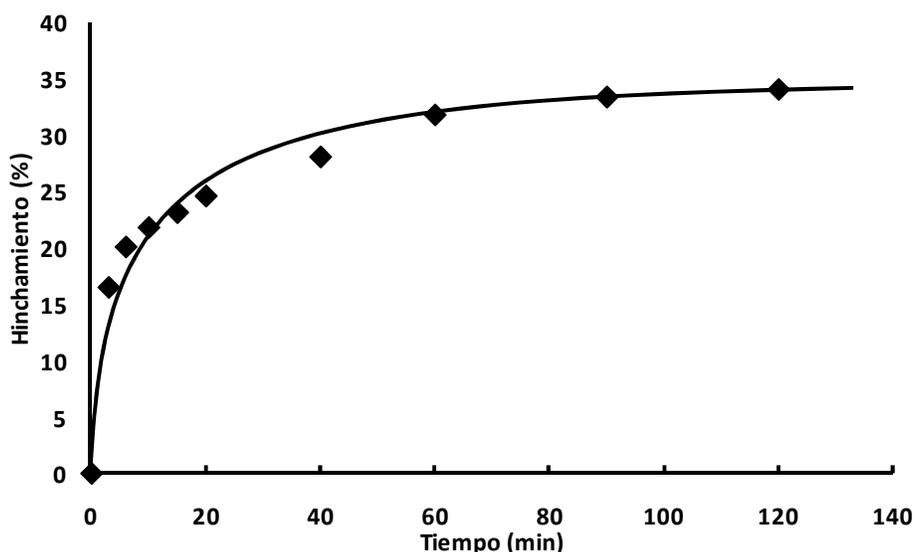
Los mecanismos de terminación serán los mismos expuestos anteriormente, puede llegar a finalizar la reacción por medio de una combinación o una desproporción.

3.2.3 Hinchamiento Límite del sistema PP-g-PAAc

El experimento se realizó con una película que presenta 143% de injerto de PAAc. Se llevó a cabo en agua destilada a temperatura ambiente. En la gráfica 3.6 se observa que el equilibrio se alcanza a los 60 minutos.

Comparando el sistema PP-g-PAAc con (PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe))), se puede observar que el hinchamiento límite se da en tiempos mayores para PP-g-PAAc, mientras que el porcentaje de hinchamiento se mantiene casi igual en ambos. Esto nos da la pauta de haber hecho un mejor sistema al injertar a la matriz no sólo el AAc sino también la A-ProOMe, ya que como se observa, la respuesta obtenida es más rápida que con el sistema de PP-AAc.

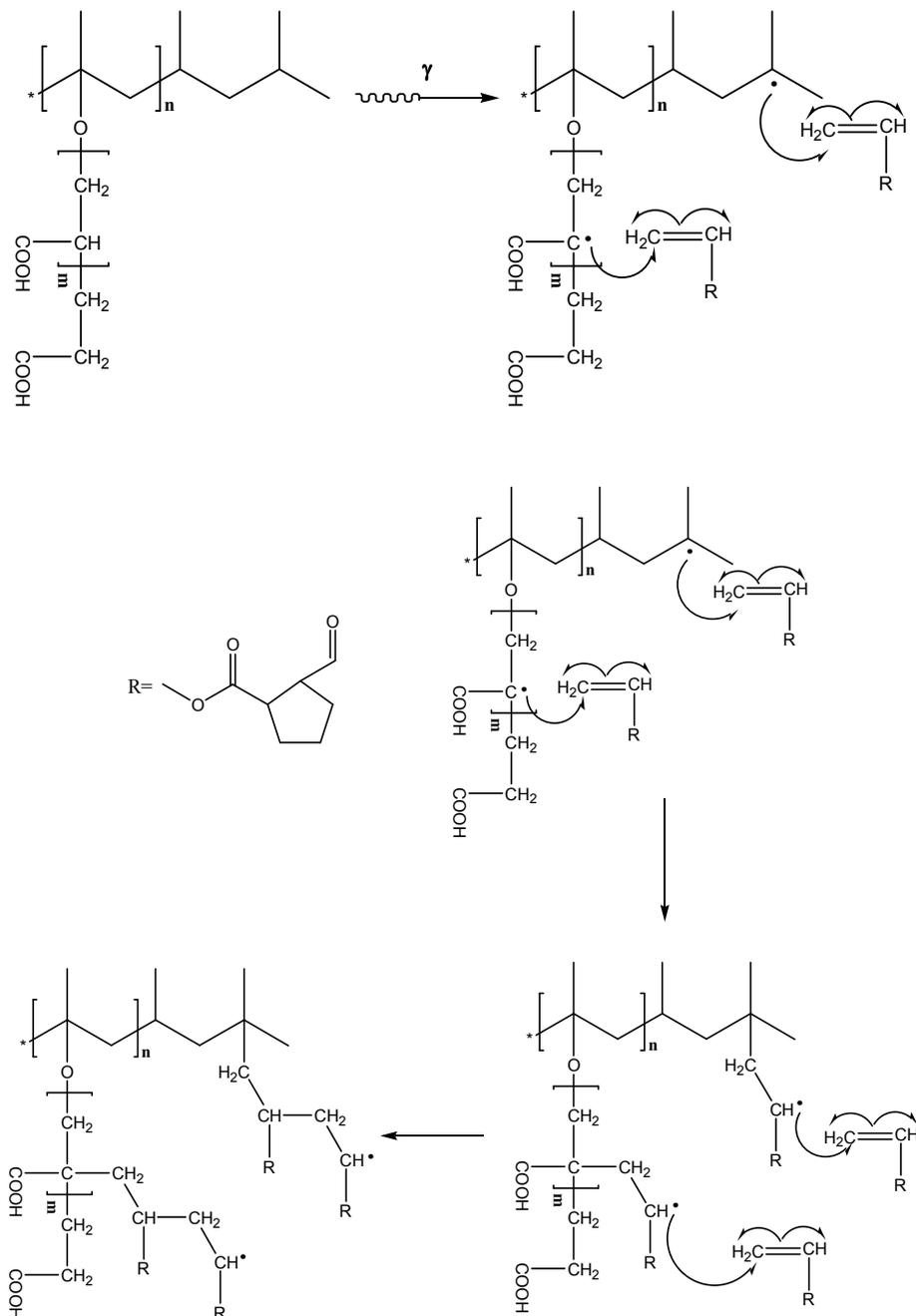
Al tener en este caso un porcentaje de injerto de 143%, el cual en comparación con el porcentaje del sistema PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)) de 44%, es muy elevado, se provoca que tanto el equilibrio de difusión como el de adsorción de agua por los grupos hidrofílicos, tardará más tiempo en alcanzarse.



Gráfica 3.6. Hinchamiento límite de PP-g-PAAc. I=4.7 kGy/h, D= 10 kGy, tiempo de reacción= 20 min.

3.2.4 Mecanismo de reacción para el injerto de A-ProOME

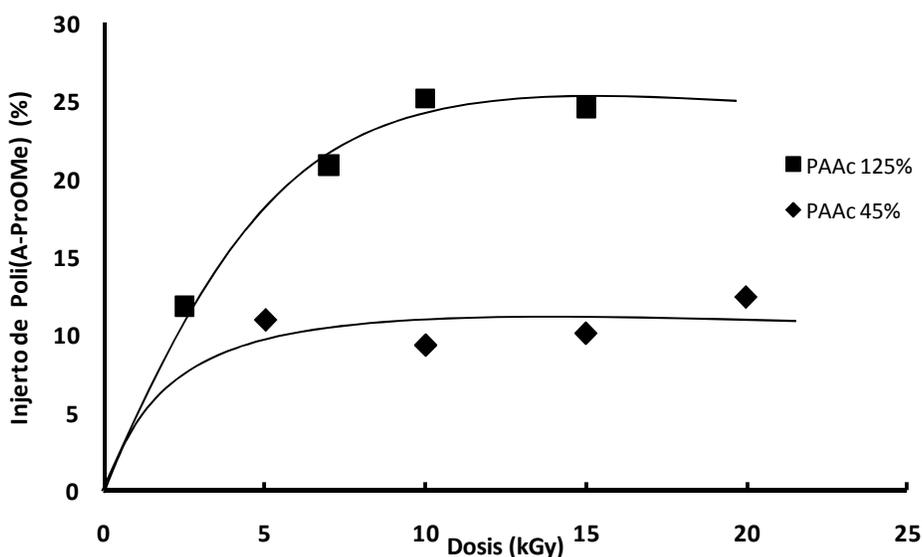
Una vez obtenida la película PP-g-PAAc, se procede a injertar el segundo monómero irradiándolo en disolución junto con la película modificada. A continuación se presenta el esquema hipotético del mecanismo de reacción, presentando la iniciación y propagación. La terminación es igual a la descrita anteriormente.



3.2.5 Variación del porcentaje de injerto de PAAc

Para ambos experimentos se utiliza una relación de concentración en v/v de A-ProOMe/MeOH 20/80. La intensidad utilizada es de 4.1 kGy/h y la dosis se varía desde 2.5-20 kGy.

Como se observa en la gráfica 3.7, el porcentaje de injerto de A-ProOMe aumenta conforme hay un aumento de la dosis de irradiación, esto hasta un determinado punto ya que es posible observar que se llega a una meseta. La producción de radicales es lo que limitará el porcentaje de injerto. Una vez que se alcance la máxima producción de radicales libres, a partir de ese punto ya no es posible obtener mayor porcentaje de injerto, no importando el aumento de la dosis.



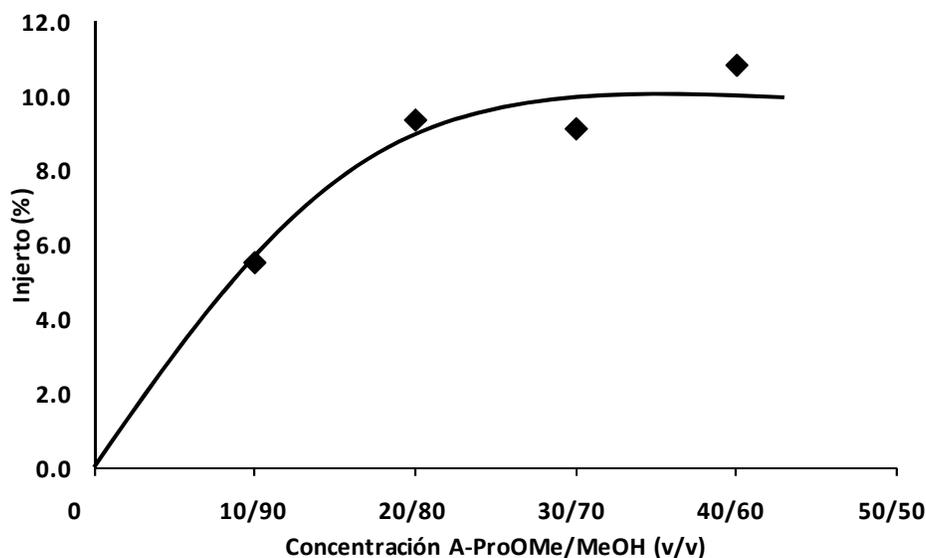
Grafica 3.7. Injerto de A-ProOMe sobre películas de PP-g-PAAc.

El hecho de que conforme aumente el porcentaje de injerto de PAAc provoque que aumente el porcentaje de injerto de la Poli(A-ProOMe), nos habla de que el injerto se está dando principalmente en las cadenas de PAAc previamente injertadas, y que sólo una pequeña parte se injerta sobre la matriz polimérica.

Es posible apreciar que para obtener injertos máximos de A-ProOMe sobre películas modificadas de PP-g-PAAc se requieren dosis iguales o por encima de los 10 kGy. Por esto es posible afirmar que para aumentar el porcentaje de injerto de A-ProOMe, lo que se debe variar es el porcentaje de injerto de PAAc.

3.2.6 Variación de la concentración de A-ProOMe

Finalmente se varió la relación de concentración de la A-ProOMe/MeOH con el fin de analizar el impacto que tendría esta sobre el porcentaje de injerto. Las condiciones del experimento fueron las siguientes: $I=4.1$ kGy/h, $D=10$ kGy y películas de PP-g-PAAc con injertos alrededor de 50%.



Grafica 3.8. Injerto de A-ProOMe sobre películas de PP-g-PAAc.

Podemos observar que a partir del 20 % en volumen de A-ProOMe se llega a una meseta donde el aumento en el porcentaje de injerto se mantiene casi constante. Lo cual se da porque al injertarse el A-ProOMe por el método directo, cuando se aumenta la concentración de éste, aparte de aumentar el porcentaje de injerto, también se aumenta tanto la producción de homopolímero así como la probabilidad de la recombinación de los radicales primarios.

Cuando se varió la dosis en función del injerto, se observó que al trabajar con injertos del 45% de PAAc, el porcentaje de injerto de Poli(A-ProOMe) no cambia conforme se aumenta la dosis, esto se debe a que, dado que el injerto se da en las cadenas injertadas de PAAc, los sitios donde puede injertarse la A-ProOMe son escasos, y es por esto que sólo se injerta un 10%, no importando la dosis absorbida.

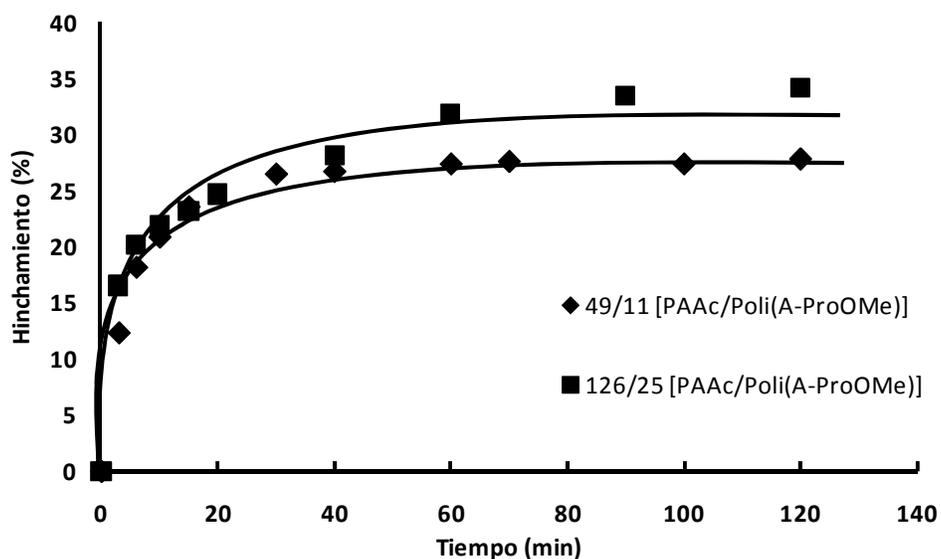
Ahora bien en este caso en el que se estudia el porcentaje de injerto en función de la concentración de A-ProOMe, al trabajar con una película que contiene un 50% de injerto de PAAc,

el injerto máximo que se obtiene es del 10%. Esto nos dice que debido a que los sitios activos ya están saturados, no importará si se varía la concentración de A-ProOMe, dado que eso no influirá en el injerto. Si por el contrario se hubiera utilizado una película con un injerto de 125% de ácido acrílico, probablemente se hubiera observado un máximo de injerto al trabajar una concentración de 20/80, el cual se mantendría constante no obstante se incrementara la concentración de A-ProOMe.

De acuerdo con lo obtenido es válido decir que las condiciones de trabajo de con las cuales se obtiene un máximo de injerto de Poli(A-ProOMe) para este sistema, son: realizar el injerto de A-ProOMe a dosis de 10kGy y con una concentración del 20% en volumen. El parámetro a variar es el porcentaje de PAAc injertado, ya que a mayor porcentaje de injerto, mayor prolina será injertada.

3.2.7 Hinchamiento Límite

El hinchamiento límite fue estudiado en H₂O, se estudiaron 2 sistemas de (PP-g-PAAc)-g-PA-ProOMe con porcentajes de injerto de AAc de 49 y 126% y porcentajes de A-ProOMe de 11 y 25%.



Gráfica 3.9. Hinchamiento límite para dos diferentes %injerto de (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)

En la gráfico 3.9 se observa que la película con mayor porcentaje de injerto es la que tarda más en alcanzar el equilibrio, ya que lo alcanza a los 60 minutos, mientras que aquella que presenta menores porcentajes de injerto alcanza el equilibrio a los 30 minutos.

El tiempo al cual se alcanza el hinchamiento límite, va siendo mayor conforme se va aumentando el porcentaje de injerto de ambos monómeros. Esto se debe a que el polímero se va entrecruzando y por lo tanto es más lenta la difusión del agua dentro del mismo, provocando que la matriz tome un tiempo mayor para equilibrarse.

3.3 pH crítico de PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)), PP-g-PAAc y (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)

Un polímero sensible al pH posee grupos ionizables que pueden aceptar o donar protones en respuesta al cambio del pH en el medio. Conforme cambia el pH del medio, el grado de ionización en un polímero con grupos ionizables, es alterado a un específico pH llamado pKa. Cuando se sobrepasa este valor se pasa de un estado colapsado a uno hinchado.

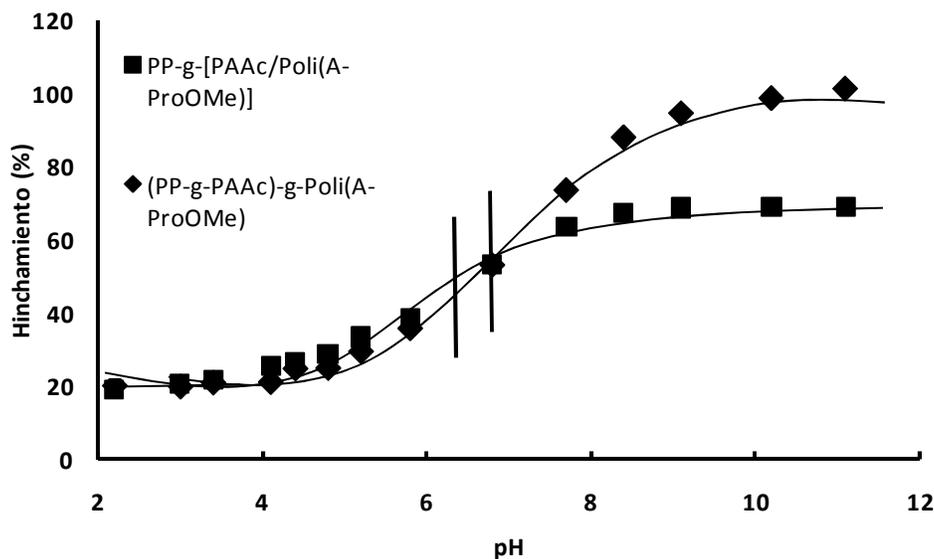
El PAAc¹² se clasifica como un poliacido débil, el cual acepta protones a valores de pH bajos, lo que ocasiona que éstos grupos (COOH) se encuentran protonados y por lo tanto las cadenas de PAAc permanezcan de manera colapsada, ocasionando que exista un comportamiento hidrofóbico y que el porcentaje de hinchamiento sea pequeño. Por el contrario a valores altos de pH estos grupos pierden sus protones, es decir se ionizan (COO⁻) provocando que exista una mayor repulsión entre las cadenas de PAAc. Debido a esto, el sistema tendrá un comportamiento hidrofílico y se encontrará en un estado hinchado. Lo que trae como consecuencia que la absorción de agua sea mayor.

Dado que el pKa¹³ del ácido acrílico se encuentra entre 4.5 y 5, se espera que el pH crítico de los sistemas que contienen PAAc se encuentre cercano a este intervalo de pH, aunque debe tomarse en cuenta la forma en la que se encuentra el AAc y los componentes adicionales que se encuentren presentes, ya que no es lo mismo tener al PAAc como hidrogel, o soportado en una matriz o entrecruzado.

¹² Gil, E., & Hudson, S., (2004), p.1198-1199.

¹³ Jabbari, E., & Nozari, S., (2000), p. 2685.

A continuación se comparan los volares de pH crítico obtenido para cada uno de los sistemas. Tanto para el sistema PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)) como para el sistema PP-g-PAAc fue de 6.8. Mientras que para el sistema (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe) se encuentra en 6.3.



Gráfica 3.10. pH crítico de: ■ PP-g-[PAAc/Poli(A-ProOMe)],
◆ (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)

Los valores encontrados de pH no están muy alejados de los valores reportados por la literatura, aunque sí existe una pequeña diferencia. La cual puede ser ocasionada por la inclusión de la A-ProOMe al sistema. Se sabe que esta transición ocasionada por el pH^{14} está gobernada por el balance entre las repulsiones electrostáticas y las interacciones hidrofóbicas. El incorporando una propiedad hidrofóbica al sistema, puede ocasionar el incremento del valor de pH crítico, debido a que están presentes fuertes interacciones hidrofóbicas y por lo tanto se requiere una alta repulsión electrostática de los grupos ionizables.

En nuestro caso particular, la Poli(A-ProOMe) es el grupo que aporta las propiedades hidrofóbicas al sistema, ya que como se sabe este polímero posee una LCST alrededor de 14°C . Ahora bien, a la temperatura a la que se llevó a cabo este experimento (25°C), las cadenas se encuentran de manera colapsada, es decir están en un estado hidrofóbico. Esto ocasiona que se requiera un

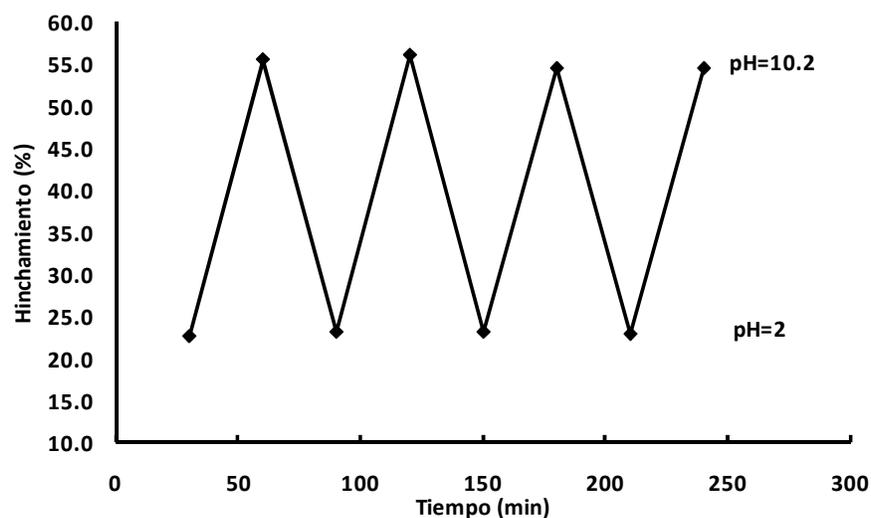
¹⁴ Gil, E., & Hudson, S., (2004), p.1202.

mayor número de grupos ionizados para que la transición ocurra, lo que se traduce en un incremento del punto de pH crítico.

3.4 Reversibilidad del pH de los sistemas PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)) y (PP-g-PAAC)-g-Poli(A-ProOMe)

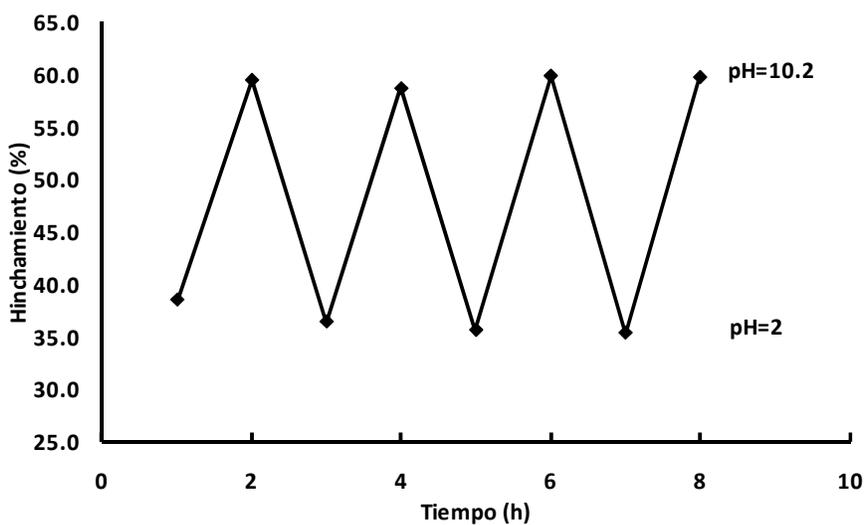
Como se demostró anteriormente, el nuevo material sintetizado presenta respuesta al pH. Dado que se espera que este sistema sea reutilizable, y debido a que se conoce que los sistemas inteligentes, una vez que se ha dejado de aplicar el estímulo vuelven a su estado original, se llevaron a cabo pruebas para observar la reversibilidad que presenta el sistema en cuanto al cambio de pH.

El sistema de PP-g-[PAAc/Poli(A-ProOMe)] con un 44 % de injerto, se sometió a dos diferentes valores de pH, uno básico (pH= 10.2) y uno ácido (pH=2) y se evaluó el porcentaje de hinchamiento. Los valores de pH escogidos se encuentran en los extremos porque queríamos asegurar que el polímero se encontrara lo más colapsado posible o lo más hinchado posible.



Gráfica 3.11. Reversibilidad al pH de PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)).

Para el sistema (PP-g-PAAC)-g-Poli(A-ProOMe) con un porcentaje de injerto de PAAc del 117% y de Poli(A-ProOMe) del 25%, se llevó a cabo el mismo experimento. Los valores de pH elegidos fueron los mismos que para el sistema sintetizado en un paso.



Gráfica 3.12. Reversibilidad al pH.

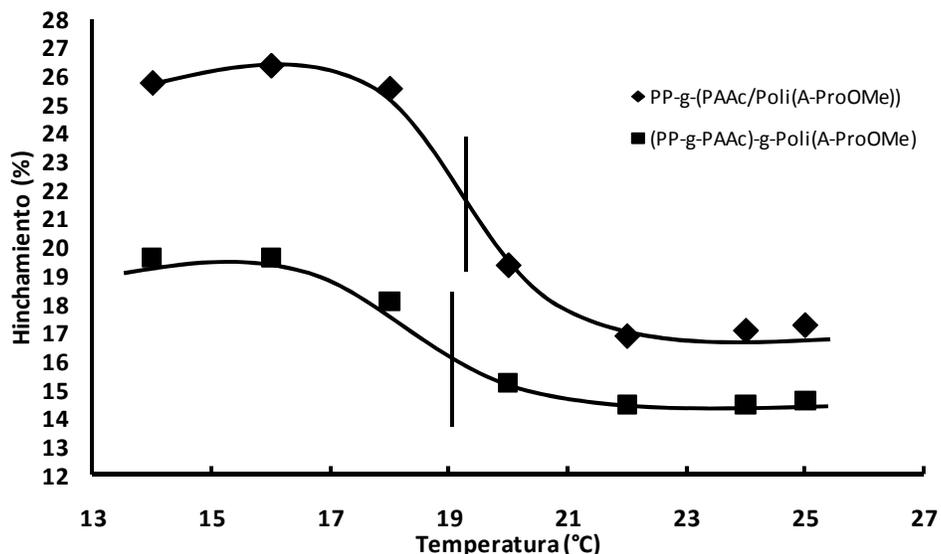
Se puede observar que ambos sistemas presentan reversibilidad al menos en cuatro ciclos, es decir, que por lo menos hasta cuatro ciclos no llegará a perder sus propiedades de hinchamiento. Esto implica que el sistema puede utilizarse tanto en soluciones básicas como ácidas sin llegar a perder sus propiedades de hinchamiento, esto es, que será reversible y por lo tanto será posible reutilizarlo número finito de veces.

3.5 Respuesta a la temperatura de los sistemas: PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)) y (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)

En el gráfico 3.14 observamos la LCST encontrada tanto para el sistema sintetizado en un paso como el sistema sintetizado en dos pasos. El experimento se llevó a cabo en medio acuoso a un $\text{pH} \cong 7$.

Se sabe que la Poli(A-ProOMe) presenta una LCST alrededor de 14°C , esta temperatura nos indica el punto de transición entre el comportamiento hidrofílico y el hidrofóbico del material. En general, para incrementar la LCST de polímeros sensibles a la temperatura, éstos se polimerizan con pequeños porcentajes de monómeros hidrofílicos. Monómeros muy hidrofílicos, como por ejemplo acrilamidas pueden llegar a incrementar de una forma considerable la LCST o incluso

hacer que desaparezca. Lo contrario sucede con monómeros hidrofóbicos, éstos pueden lograr que la LCST sea inducida a un decremento.¹⁵



Gráfica 3.14. Comportamiento térmico de \blacklozenge PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)) 64% de injerto y \blacksquare (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe) 123% de injerto de PAAc y 27% de Poli(A-ProOMe).

Por arriba de la LCST las interacciones hidrofóbicas se vuelven dominantes, lo que ocasiona que el polímero tome una conformación globular y por lo tanto colapse y el hinchamiento sea mínimo. Por el contrario, por debajo de la LCST, los enlaces de hidrógeno formados entre los grupos hidrofílicos y el agua del medio ocasionan la formación de una capa alrededor de la cadena polimérica. La formación de esta estructura de agua contribuye a que la conformación de las cadenas se encuentre extendida y por lo tanto el polímero será capaz de almacenar más agua, es decir, de hinchar más.

Para ambos sistemas la LCST se encuentra en 19 °C, el hecho de que la LCST se corra desde 14°C hasta 19°C debe ser efecto del injerto de PAAc que posee el sistema. Al pH al que se llevó a cabo el experimento sabemos que el PAAc presenta un comportamiento hidrofílico, lo cual explica el corrimiento en base a la teoría de inclusión de grupos hidrofílicos mencionada con anterioridad.

¹⁵ Gil, E., & Hudson, S., (2004), p.1182-1184.

La diferencia entre el porcentaje de hinchamiento que presentan las películas sintetizadas por medio de un paso y la sintetizada en dos pasos se debe al porcentaje de injerto y a la manera de sintetizar el material.

3.6 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR)

A partir de los espectros de IR de los diferentes sistemas, será posible observar, cualitativamente, los cambios producidos por el injerto de los diferentes monómeros.

En la figura 3.1., comparamos el cambio que se observa entre la película de PP con la película modificada de PP-g-PAAc. El espectro de PP presenta las bandas correspondientes a los estiramientos de los grupos metilo y metilenos entre 2952 y 2839 cm^{-1} . La confirmación de los grupos CH_2 la da la bandas en 1455 cm^{-1} y la banda de 1375 cm^{-1} confirma los grupos CH_3 .

Para el espectro de PP-g-PAAc sólo se encuentran como grupos funcionales metilos, metilenos y ácidos carboxílicos. En el intervalo de 3500-2800 cm^{-1} se observa la banda de tensión del enlace O-H, de 2951-2839 cm^{-1} se tienen las bandas de estiramiento de metilos y metilos, en 1699 cm^{-1} está la vibración de tensión del carbonilo C=O, las vibración de tijera y flexión de los grupos OCH_2O y CHOCO están localizadas en las bandas en 1448 y 1417 cm^{-1} respectivamente, las bandas en 1238 y 1164 cm^{-1} pueden estar relacionadas al acoplamiento entre los planos de flexión de OH y las vibraciones COO de grupos carboxílicos vecinos.¹⁶

La evidencia nos muestra, que la matriz de PP fue modificada con el PAAc, ya que como se observa, el cambio entre el espectro de PP y de PP-g-PAAc muestran grandes diferencias. Principalmente la evidencia de que el PAAc se encuentra injertada en la matriz de PP nos la da la señal intensa del carbonilo.

¹⁶ Moharram, M., A., *et. al.*, (2002), p.1620.

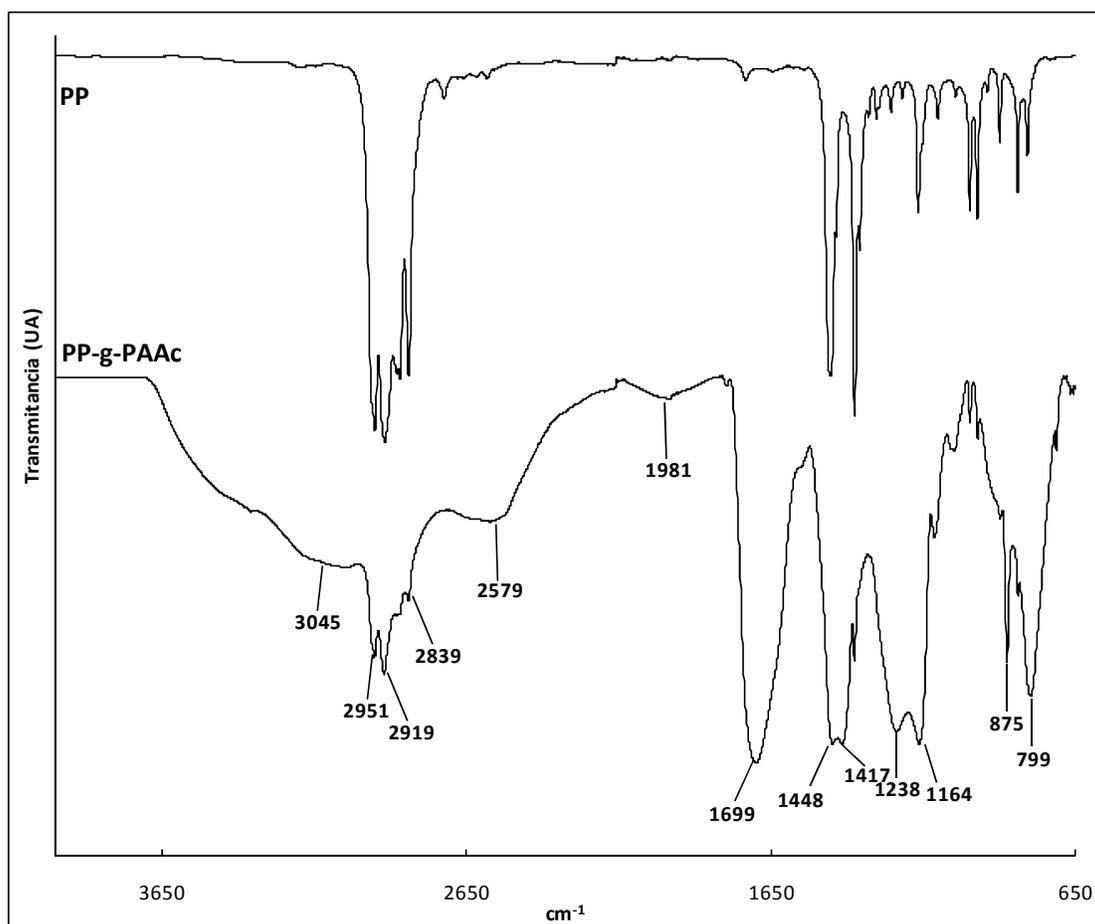


Figura. 3. 1. Espectro de IR de PP y de PP-g-PAAc

Una vez que sabemos que la modificación de la matriz polimérica es exitosa, procederemos a analizar y posteriormente comparar los espectros obtenidos para los sistemas: PP-g-(PAAc-g-Poli(A-ProOMe)) y (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe).

En el espectro que se refiere a la película sintetizada en un paso PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)), se observa por arriba de 3000 cm^{-1} una banda ancha, la cual puede ser atribuida a las vibraciones de tensión del grupo N-H y a las bandas de tensión O-H, las cuales van de $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Posteriormente se encuentran las bandas de estiramiento de metilos, metilenos ($2953\text{-}2839\text{ cm}^{-1}$), en 1703 cm^{-1} se observa la banda de estiramiento del grupo carbonilo (C=O), en este caso esta banda contiene a los grupos carbonilos del ácido, del éster y de la amida, la tensión C=O del ácido

se reporta¹⁷ entre 1715-1680 cm^{-1} , la del éster se reporta de 1750-1710, cm^{-1} y el carbonilo del grupo amida se reporta entre 1700-1640 cm^{-1} . Es de suponer que el hombro que se observa en la banda del carbonilo sea la señal de tensión C=O del grupo amida. En 1451 y 1374 cm^{-1} se tienen las bandas de flexión de metilos y metilenos, las bandas de 1233 y 1166 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del grupo -C-O-C- y -C-N-.

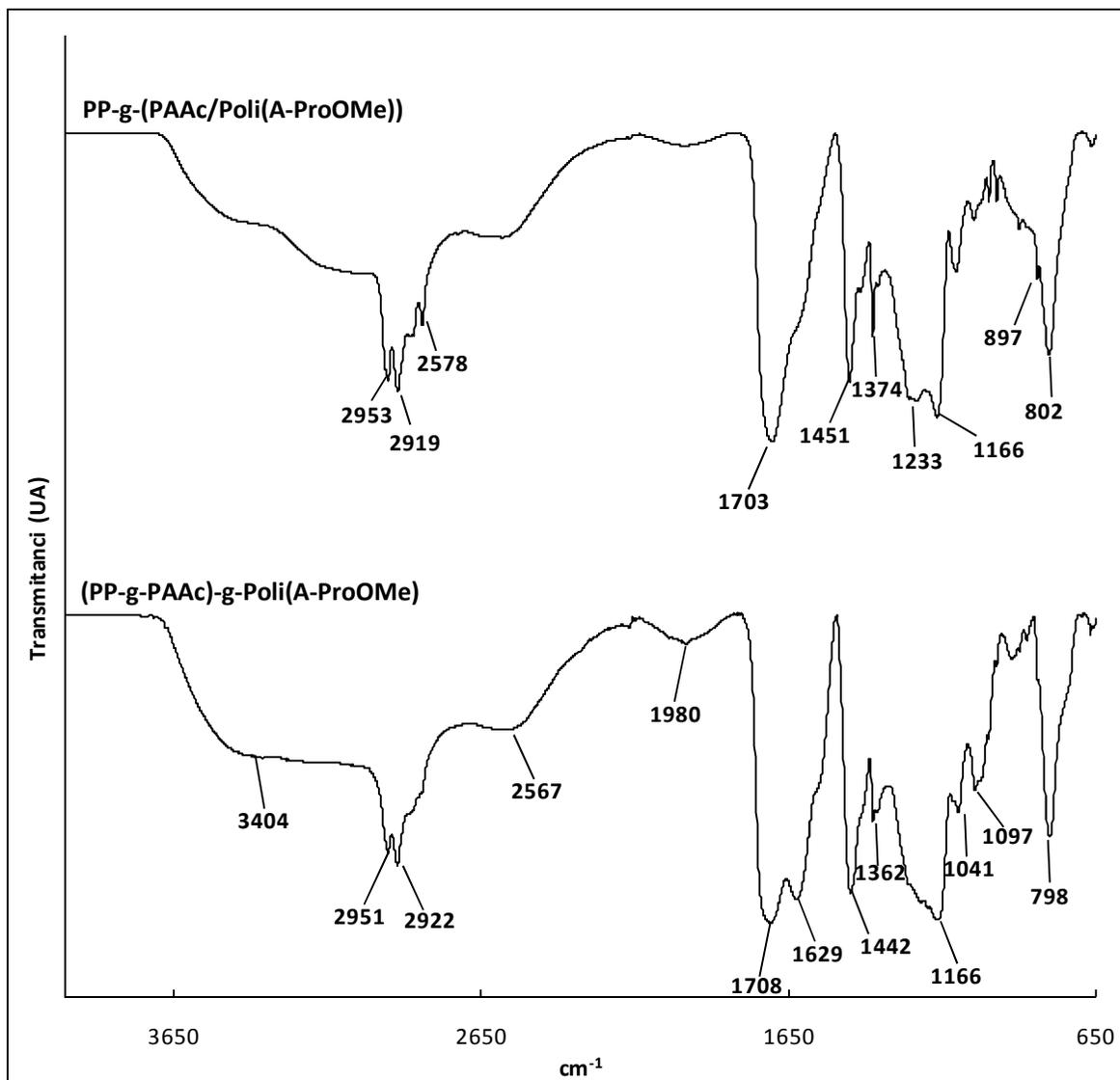


Figura 3.2. Espectros de infrarrojo de los sistemas sintetizados en uno y dos pasos.

¹⁷ Stuart, B., *et al.*, (1996), p. 97-107.

Por último el espectro a analizar es la película sintetizada por medio de 2 pasos. Arriba de de 3500 a 2500 cm^{-1} encontramos la banda ancha de las tensiones de los grupos O-H y N-H, en 2951 y 2922 cm^{-1} encontramos las bandas de metilos y metilenos, en este caso encontramos 2 señales en el área de los carbonilos, una señal en 1708 cm^{-1} , la cual podemos inferir contiene las vibraciones de tensión del grupo C=O del ácido y del éster; la banda de 1629 cm^{-1} se atribuye al carbonilo del grupo amida. La vibración del enlace C-N en 1442 cm^{-1} y las vibraciones de tensión del enlace C-O en 1166 cm^{-1} .

La principal diferencia entre los espectros de los sistemas sintetizados en uno y dos pasos, radica en que en el sistema sintetizado en dos pasos, la señal de los carbonilos del ácido y éster, se separan de la señal de la amida, esto es debido a que, el sistema sintetizado en dos pasos se encuentra en bloques, a diferencia del sistema sintetizado en un paso, el cual se encuentra en una distribución al azar.

Como se observa, los cambios que se van dando en la matriz de PP debido al injerto son visiblemente notorios y las señales concuerdan con los grupos funcionales esperados, por lo tanto es posible aseverar que se logró sintetizar el copolímero binario de injerto.

3.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

TGA monitorea el cambio del peso en una muestra en función de la temperatura. La temperatura a la cual todos los sistemas presentan una pérdida del 10% en peso, que es la medida en la cual se dice que el polímero comienza a degradarse, se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 3.1. Datos obtenidos en TGA para todos los sistemas.

Sistema	Injerto (%)		Temperatura de descomposición (°C) (10% de pérdida en peso)
	PAAc	Poli(A-ProOMe)	
PP	—		428
PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe))	63.6		322
PP-g-PAAc	49.8	—	304.3
PP-g-PAAc	108.9	—	280.1
(PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)	117.8	24.7	259.8

A continuación se muestran las curvas termogravimétricas de éstos sistemas. En ellas se observa que el sistema injertado en un paso, a) PP-g-[PAAc/Poli(AProOMe)], es el que presenta una mayor estabilidad térmica, ya que el 10% de la pérdida total de su peso se da hasta los 322 °C.

Para los sistemas b y c de PP-g-PAAc, el sistema con una mayor estabilidad térmica es el sistema con un porcentaje de injerto menor. Esto se debe a que el PAAc es menos estable comparado con la película de PP, lo que hace que a mayor porcentaje de injerto se vaya perdiendo la estabilidad en el sistema.

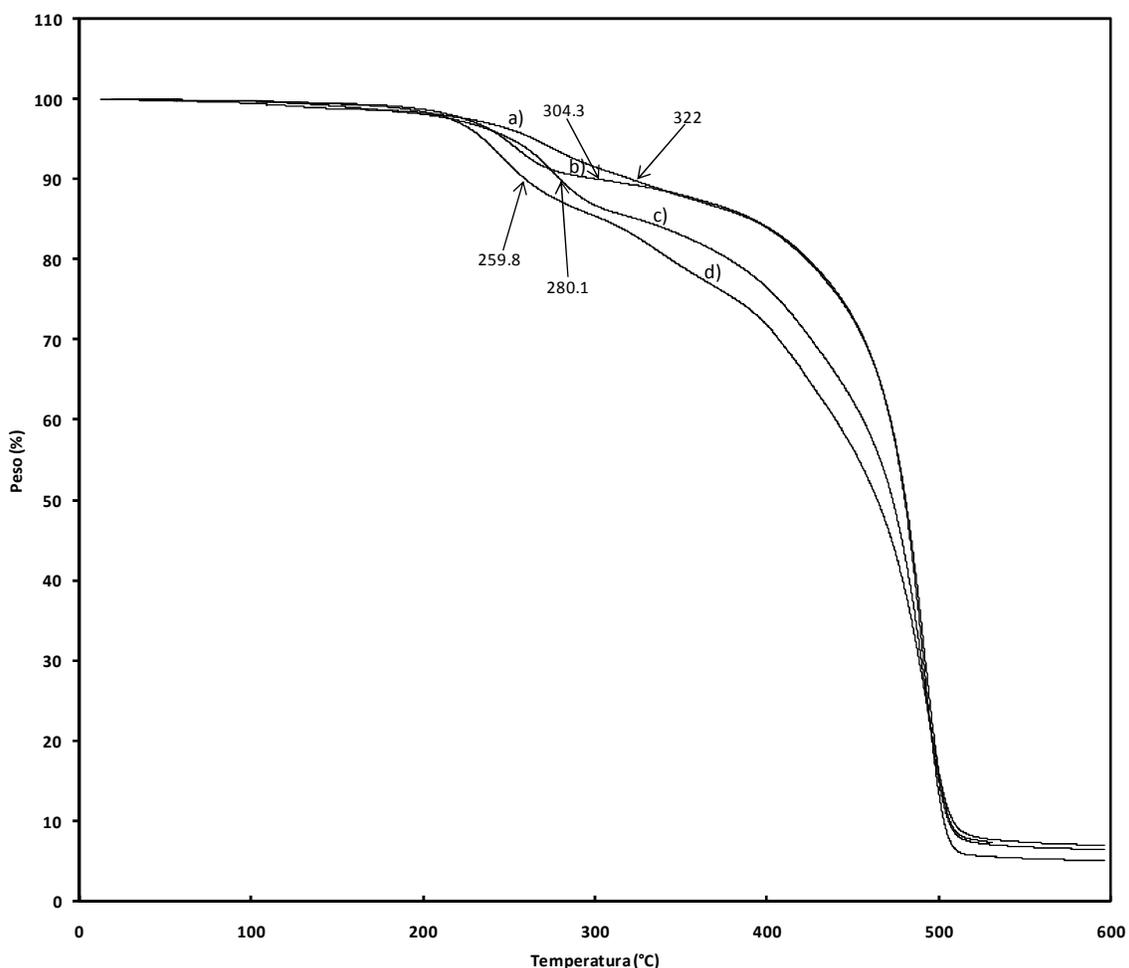


Figura. 3.3. Termogramas de los diferentes sistemas sintetizados. a) PP-g-[PAAc/Poli(A-ProOMe)], b) PP-g-PAAc (49.8%), c) PP-g-PAAc (108.9%) y d) (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)

La película sintetizada en dos pasos, d) (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe), es la que presenta la menor estabilidad en comparación con los demás sistemas presentados. Esto se debe a que en este caso la película se recibió una dosis total de 20 kGy ocasionando una mayor degradación de la película de PP.

La pérdida en cuanto a la estabilidad térmica de los sistemas, se da debido a la modificación del soporte polimérico conforme se le van injertando los monómeros. También influye que conforme se irradia la película de PP está sufriendo el proceso de degradación, que aunque no es drástico, sí influye en cuanto a pérdidas en las propiedades originales del PP.

Debe tomarse en cuenta que si bien estos sistemas en comparación con la matriz presentaron una estabilidad térmica media, puede decirse que las propiedades térmicas son buenas para la aplicación que pretende darse a este tipo de sistemas, que sería en remoción de metales pesados y como dispositivos biomédicos.

En la tabla 3.2 se muestra una comparación entre las temperaturas de descomposición de los sistemas sintetizados para este trabajo y los hidrogeles sintetizados con anterioridad. Los hidrogeles se sintetizaron a partir del monómero de prolina y del polímero de prolina, para diferenciarlos, el hidrogel sintetizado a partir del polímero de prolina se escribirá de la siguiente manera: (PP-g-Poli(A-ProOMe))_p.

Tabla 3.2. Comparación del sistema de hidrogeles y de las películas

Películas modificadas	Temperatura de descomposición (°C)	Hidrogeles	Temperatura de descomposición (°C)
PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe))	322	PAAc	274
PP-g-PAAc	304.3	PAAc-g-Poli(A-ProOMe)	225
PP-g-PAAc	280.1	(PAAc-g-Poli(A-ProOMe)) _p	304
(PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)	259.8	sIPN	245

Como es posible observar los sistemas sintetizados en este trabajo presentan temperaturas de descomposición más altas que las presentadas por los hidrogeles. El hidrogel sintetizado a partir del polímero de prolina es el que presenta una mayor estabilidad térmica, pero también resultó ser el más endeble y frágil a la hora de trabajarlo en estado hinchado, lo que complicó mucho su manipulación. En el caso de las películas, ninguno de los sistemas presentó complicaciones al manipularlos, dado que todos los sistemas son flexibles y resistentes a la manipulación.

La decisión de injertar éstos monómeros en una matriz polimérica, se tomo debido a que se querían mejorar las propiedades mecánicas del sistema, si bien no se midieron propiedades mecánicas, en base a los resultados obtenidos en TGA, podemos aseverar que los sistemas soportados en la matriz polimérica presentan mejorías en cuanto a la manipulación y la estabilidad térmica.

3.8 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se caracterizaron tres sistemas por medio de la calorimetría diferencial de barrido. En todos los casos se observó la temperatura de fusión del PP, la cual está reportada en un intervalo de 170-173°C. Para llevar a cabo el experimento se eligió un intervalo de calentamiento de temperatura ambiente hasta 250°C, ya que el análisis termogravimétrico nos asegura que en ese intervalo no habrá descomposición de nuestro sistema. En la tabla 3.3 se resumen los datos obtenidos:

Tabla 3.3 Datos obtenidos en el calorímetro diferencial de barrido.

Sistema	Injerto (%)		T _g (°C)	T _f (°C)
	PAAc	Poli(A-ProOMe)		
PP-g-(PAAc-g-Poli(A-ProOMe))	63.6		—	171.7
PP-g-PAAc	108.9	—	103.4	172.2
(PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)	117.8	24.7	101.6	170.9

En el sistema sintetizado por el método directo a) P-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)), no se observa una temperatura de transición vítrea (T_g) del PAAc. Esto es debido a que en este caso se tiene un copolímero al azar, debido a esto, puede suceder que los grupos de Poli(a-ProOMe) actúen como

un anzuelo que atrapa cualquier molécula cercana, provocando que las cadenas de PAAc no puedan moverse y debido a esto la T_g no sea apreciable en este sistema.

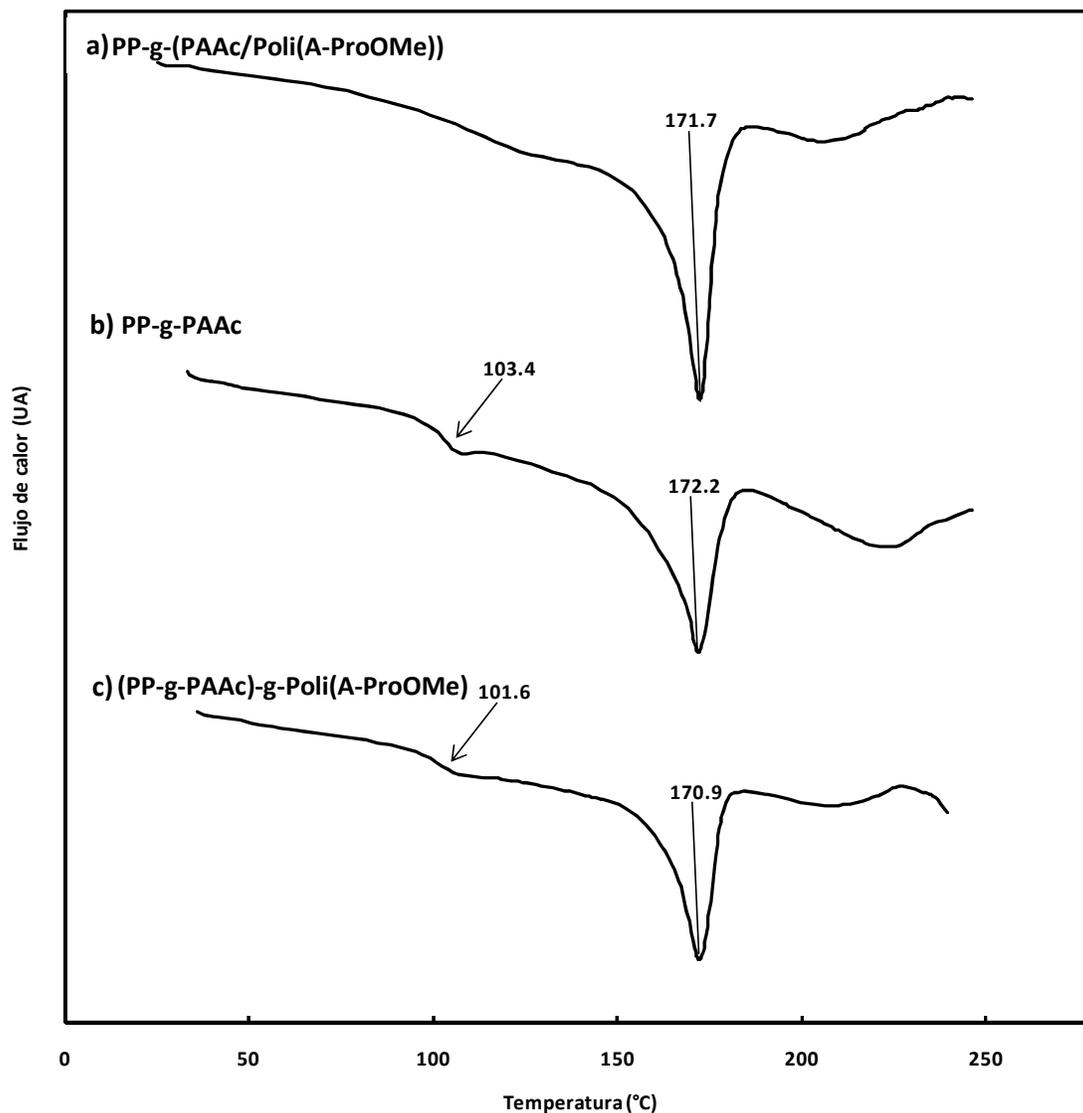


Figura. 3.4. Termogramas de los diferentes sistemas sintetizados.

En la literatura se reporta la T_g del PAAc en 102 °C.¹⁸ Los sistemas b) y c) presentan una T_g muy cercana a la reportada en la literatura, lo que nos indica el injerto se llevó a cabo y que

¹⁸ Chan, C., and Chu, I., (2001), p. 6089.

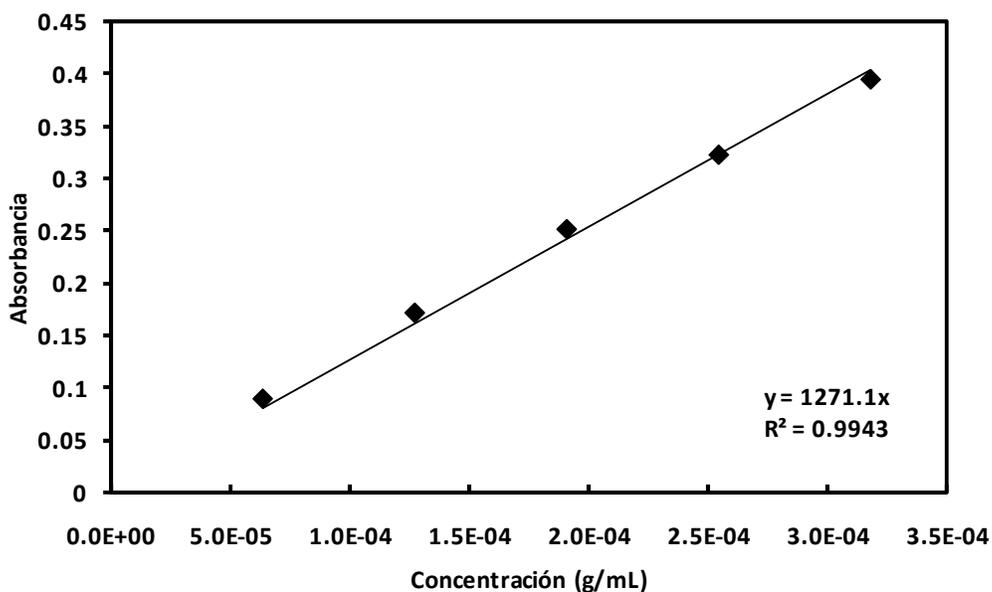
las propiedades del PAAc se mantienen. Como es posible observar el punto de fusión se mantiene en todos los sistemas dentro del intervalo que presentan las películas de PP sin modificar.

Este estudio nos reafirma que los polímeros están manteniendo sus propiedades individuales a pesar de formar parte de un sistema más complejo. Si bien no son iguales a las obtenidas cuando se encuentran separados, si se mantienen hasta un cierto punto.

3.9 Inmovilización de Cu^{2+}

Se llevó a cabo la inmovilización de Cu^{2+} para los sistemas sintetizados en uno y dos pasos. Antes de comenzar a inmovilizar el Cu en las películas, es necesario construir una curva de calibración, por medio de la cual se medirá la concentración de cobre inmovilizado en los sistemas de estudio.

En la gráfica 3.15 se presenta la curva de calibración a $\text{pH}=4.3$, este es el pH normal de la disolución de Cu^{2+} 0.01M. La curva presenta la tendencia lineal como se esperaba. De esta curva se obtiene la ecuación que se va a utilizar para conocer la concentración de Cu inmovilizado por las películas modificadas.



Gráfica 3.15. Curva de calibración para la inmovilización de Cu

Para el estudio de la inmovilización de Cu^{2+} , se utilizaron películas con diferentes porcentajes de injerto con el fin de observar la relación que guarda el porcentaje de injerto en función con los mg de Cu adsorbidos por el sistema. Se emplearon diferentes películas sintetizadas tanto por medio del método directo como del método por dos pasos.

En la siguiente Tabla se detallan tanto la dosis de injerto como el porcentaje de injerto de cada una de las películas utilizadas para este experimento.

Tabla 3.4 Características de los sistemas utilizados en la inmovilización de Cu^{2+}

Sistema	Dosis (kGy)	% injerto	
		AAc	A-ProOMe
PP-g-[PAAc/Poli(A-ProOMe)]	2.5	11.5	
	5	28.7	
	10	41.5	
	15	45.2	
(PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe)	2.5	126.6	11.8
	7	128.2	20.9
	10	123.6	25.2
	20	125.9	35.7

Las películas fueron sometidas por triplicado, a la carga y descarga del cobre adsorbido para comprobar si existe reutilizabilidad en el sistema. Para efectuar la descarga de Cu, las películas fueron sumergidas en una disolución de EDTA 0.1 M durante 8 h, posteriormente se sacaron de la disolución y se secaron en la estufa de vacío.

Dado que, el porcentaje de inmovilización, para el sistema PP-g-(PAAc-g-Poli(A-ProOMe)), en los tres casos fue el mismo, en la tabla 2 que se presenta a continuación, sólo se reporta un valor de

porcentaje de inmovilización. En la tabla 3.5 se presentan los datos obtenidos para el sistema sintetizado en dos pasos. En este caso sí se presenta el % de inmovilización obtenido para cada una de las repeticiones del experimento debido a que hay una mayor variación entre ellos.

Tabla 3.5 Inmovilización de Cu²⁺ para el sistema sintetizado en un paso.

% de injerto	mg Cu ²⁺ /mg pol.	mg Cu ²⁺ /mg pol.	mg Cu ²⁺ /mg pol.	Inm.
AAc/A-ProOMe	1ra. carga	2da. carga	3ra. carga	(%)
11.5	0.00	0.00	0.00	0.00
28.7	2.4	2.4	2.5	1
41.5	12.8	12.8	13.2	6
45.2	11.1	11.1	11.5	4

mg Cu²⁺ = miligramos de Cu²⁺ inmovilizados

mg pol. = miligramos de polímero injertado

Inm. (%) = porcentaje de inmovilización sin tomar en cuenta el peso del polímero injertado.

Tabla 3.6 Inmovilización de Cu²⁺ para el sistema sintetizado en dos pasos.

% de injerto		mg Cu ²⁺ /mg	Inm.	mg Cu ²⁺ /mg	Inm.	mg Cu ²⁺ /mg	Inm.
AAc	A-ProOMe	polímero	(%)	polímero	(%)	polímero	(%)
126.6	11.8	16.3	29	20.5	29	20.8	29
128.2	20.9	21.7	25	22.1	25	23.0	25
123.6	25.2	12.9	20	14.9	23	15.5	23
125.9	35.7	21.6	35	22.2	28	21.5	27

Se demostró que todas las películas sintetizadas son capaces de someterse a ciclos de absorción y desorción de Cu²⁺ sin que su eficiencia se vea disminuida. Se realizó un máximo de tres ciclos de absorción y desorción del metal.

Para el caso del sistema sintetizado en dos pasos, la inmovilización de iones Cu^{2+} se ve afectada por la reutilización de las películas, observándose un ligero incremento en el porcentaje de inmovilización. No se encontró una relación en la cantidad de Cu^{2+} inmovilizado con respecto al % de injerto de las películas.

De acuerdo a los datos obtenidos, las películas sintetizadas en dos pasos son más eficientes en la inmovilización de Cu^{2+} . Esto se debe a que se tienen porcentajes de injerto altos, comparado con las películas sintetizadas en un paso, y por lo tanto más sitios donde el Cu^{2+} pueda acomplejarse. El sistema que consideramos presenta mejores porcentajes de inmovilización, es el sistema que contiene 125.9% de injerto de PAAc y 35.7% de injerto de Poli(A-ProOMe).

Se debe tomar en cuenta que el experimento se realizó a un $\text{pH}=4.7$ y a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones tanto el PAAc como la Poli(A-ProOMe) se encontrarán colapsadas, es decir que predominarán las interacciones hidrofóbicas. A pesar de que las condiciones no son las más favorables, se obtienen porcentajes de inmovilización considerables, lo que demuestra la viabilidad del sistema.

Hegazy¹⁹ y colaboradores demostraron que tanto la temperatura como el pH a los cuales se realice el experimento, así como la concentración de la disolución del ión metálico a estudiar, influirán de manera directa en la cantidad de metal inmovilizado.

En base a lo anterior podemos concluir que si se lleva a cabo el experimento a un pH y temperatura en donde las cadenas tanto de PAAc como de Poli(A-ProOMe) se encuentren extendidas, la cantidad de Cu^{2+} inmovilizada será mayor.

La mayoría de los estudios que involucran el tratamiento de aguas residuales, por medio de la remoción de metales pesados, se han hecho a través del estudio en hidrogeles, esto debido a que los hidrogeles absorberán cantidades de agua mayores a las absorbidas por cualquier sistema soportado en una matriz polimérica. El gran problema que presentan este tipo de hidrogeles son sus bajas propiedades mecánicas, tratando de mejorarlas se han creado redes interpenetradas, las cuales dan un mayor soporte al hidrogel, aunque en comparación con los copolímeros injertados en soportes poliméricos siguen teniendo propiedades mecánicas pobres.

¹⁹ Hegazy, E., A., *et. al.*, (2001), p. 856-859.

El estudio más reciente que existe con un sistema similar al presentado, es un hidrogel²⁰ tipo peine de PAAc injertado tanto con A-ProOMe como con Poli(A-ProOMe) a continuación se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3.7 Datos obtenidos en la inmovilización de Cu²⁺ por medio de hidrogeles. T=25°C, pH=4.3, concentración de la disolución de Cu²⁺ = 0.1M.

Sistema	Injerto (%)	mg de Cu ²⁺ inmovilizados	% de inmovilización
PAAc	99	7.7	91
PAAc-g-Poli(A-ProOMe)	109	7.8	91
PAAc-g-Poli(A-ProOMe) _p	29	7.8	91
sIPN	20	7.8	91

sIPN= red semiinterpenetrada

PAAc-g-Poli(A-ProOMe)_p = Injerto hecho a partir de Poli(A-ProOMe)

Mientras que en los hidrogeles se obtiene un máximo de inmovilización del 91%, el máximo alcanzado por los sistemas soportados en la matriz polimérica fue del 35%. Si bien es una gran diferencia, esta diferencia no puede ser del todo comparable, ya que como se mencionó anteriormente, la concentración de la disolución influye en la cantidad de cobre inmovilizada.

El experimento con los hidrogeles se llevó a cabo con una concentración 0.1M, mientras que en las matrices poliméricas modificadas la concentración empleada fue de 0.01M, esto es, una concentración 10 veces menor que la empleada en el experimento con los hidrogeles. Aunque seguramente la inmovilización con los hidrogeles sería mayor, sólo que no sabemos si la diferencia de inmovilización entre uno u otro sistema sería así de grande.

Cuando se trabajó con los hidrogeles, se concluyó que el mejor sistema era, el sistema sintetizado a partir de A-ProOMe. Este sistema presenta una estabilidad térmica de 225°C, mientras que, el sistema elegido en este trabajo como el mejor, presenta una estabilidad térmica de 260°C. Lo que indica que los hidrogeles son menos estables que las películas modificadas.

Otra desventaja que presenta el sistema de hidrogeles en comparación con los sistemas sintetizados para este trabajo, es el tiempo en el cual logra inmovilizar esa cantidad de Cu²⁺. Ya

²⁰ Gonzalez, G., (2009).

que los hidrogeles tardan 10 hrs mientras que a las películas sólo les toma 1 h. La mayor eficiencia en cuanto al tiempo de las películas será una ventaja enorme ya que en la industria el tiempo es una variante muy importante.

Todos los sistemas sintetizados en este trabajo, fueron fáciles de manipular y no hubo ningún problema en cuanto a que el material se rompiera a la hora de realizar el experimento de inmovilización, cosa que sí sucedió cuando se trabajó con los hidrogeles. Los hidrogeles, a diferencia de nuestro sistema, no se reutilizaron.

Por todo lo anterior, se puede concluir que se mejoró el sistema previamente sintetizado por medio de la inclusión de la matriz polimérica, obteniéndose así, sistemas eficientes en tiempo, estables, manejables, flexibles y que pueden ser empleados para remover metales.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron exitosamente los sistemas: PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)), PP-g-PAAc y (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe).

La síntesis del sistema PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)) se llevó a cabo por medio del método directo, es decir en un paso. De acuerdo a las variables estudiadas en el método de síntesis, se encontró que las mejores condiciones para llevar a cabo el injerto son: I=4.7 kGy/h, D=10 kGy, relación en volumen de los monómeros 80/20 (AAc/A-ProOMe) y MeOH como disolvente. Se obtuvo un sistema que no pierde las características principales de los polímeros injertados, es decir, mantiene la sensibilidad tanto al pH como a la temperatura.

Para la síntesis del sistema (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe), el primer paso fue injertar el PAAc a la matriz de PP, lo cual se hizo por medio de preirradiación oxidativa. Posteriormente el injerto de A-ProOMe sobre la matriz de PP ya modificada se llevó a cabo por el método directo.

Para este sistema se encontró que las mejores condiciones de síntesis son: a) para el primer paso de preirradiación: I=4.7 kGy/h, dosis 10 kGy, concentración de monómero 1:1 (agua:AAc), y temperatura de reacción 60°C. b) En el segundo paso se obtuvieron como mejores condiciones: I=4.7 kGy/h, dosis 10 kGy, concentración del monómero 20/80 (A-ProOMe/MeOH) y porcentajes de injerto de PAAc por debajo de 200, ya que por arriba de este valor las películas se vuelven muy quebradizas. El sistema (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe) mantuvo también la respuesta tanto al pH como a la temperatura.

El pH crítico de los sistemas sintetizados se ve desplazado a valores de pH más altos con respecto al pH crítico reportado para los hidrogeles de PAAc, el cual se encuentra entre 4 y 5. Este desplazamiento está dado por la inclusión de poli(A-ProOMe) al sistema. El pH crítico obtenido para el sistema sintetizado en un paso fue de 6.3 y para el sistema sintetizado en dos pasos fue de 6.8. Respecto del pH, ambos copolímeros de injerto presentan reversibilidad al menos en cuatro ciclos, implicando que el sistema puede ser reutilizado.

Con respecto a la respuesta a la temperatura la LCST se modificó desde 14°C, el cual es el valor reportado en la literatura para los hidrogeles de Poli(A-ProOMe), hasta 19°C para los dos sistemas.

Este cambio se atribuye al comportamiento hidrofóbico que presenta el PAAc al pH del medio en el que se llevó a cabo el experimento, el cual fue alrededor de 7.

La termosensibilidad mostrada por ambos sistemas fue similar, concluyéndose que es independiente tanto del método de síntesis como del porcentaje de injerto. La influencia del porcentaje de injerto se dará sólo sobre el porcentaje de hinchamiento máximo, ya que el sistema sintetizado en dos pasos, el cual tiene un porcentaje de injerto de PAAc de 123 y de A-ProOMe de 27, alcanza alrededor de 10% más hinchamiento que la sintetizada en un paso, la cual posee sólo un 64 porcentaje de injerto.

La espectroscopía de infrarrojo confirmó la obtención de los sistemas esperados. Se observan las señales características para cada uno de los componentes.

El análisis termogravimétrico mostró que la estabilidad térmica de todos los sistemas es menor que la de la matriz de PP, aunque para la aplicación en remoción de metales pesados de aguas de desecho, la estabilidad térmica obtenida se considera buena. Este análisis indica que al injertar componentes a la matriz, esta se degrada un poco, pero aún así mantiene buenas características. En comparación con los hidrogeles mantiene mejores capacidades térmicas, lo que se traduce en mejores propiedades mecánicas.

La calorimetría diferencial de barrido muestra para todos los sistemas el punto de fusión de la matriz. La Tg del PAAc sólo se observa en la película sintetizada en dos pasos debido a que en este caso se tiene un copolímero en bloques a diferencia de la película sintetizada en un paso que se encuentra al azar.

Las pruebas que se realizaron para determinar si el sistema inmovilizaba Cu^{2+} mostraron que el sistema (PP-g-PAAc)-g-Poli(A-ProOMe) inmoviliza más cobre que el sistema PP-g-(PAAc/Poli(A-ProOMe)). Las películas sintetizadas en un solo paso inmovilizan un máximo de 6%, mientras que las sintetizadas en dos pasos presentan un máximo de inmovilización del 35%.

La eficiencia de ambos sistemas para inmovilizar Cu^{2+} se mantuvo relativamente constante al menos durante tres ciclos de absorción y desorción del metal, reafirmando la reutilizabilidad de los sistemas.

Se obtuvo un sistema estable, de fácil manipulación, con buenas propiedades térmicas y capaz de inmovilizar hasta un 35% de Cu^{2+} cuando se encuentra inmerso en una disolución 0.01M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a un pH de 4.3 y una temperatura de 21°C.

Perspectivas

Con el fin de comprobar qué tan bueno es este sistema para aplicarse en la recuperación de metales pesados en aguas residuales se propone:

Estudiar la cinética de inmovilización del ión Cu^{2+} con el fin de determinar si el material presentará una respuesta rápida. Este dato será de gran ayuda, ya que de ser así, su aplicación industrial sería valorada.

Realizar el experimento de inmovilización a pH de 7 y a una temperatura por debajo de los 19°C, bajo éstas condiciones las cadenas poliméricas tanto del PAAc como de la Poli(A-ProOMe) se encontrarán de forma extendida, por lo que creemos se inmovilizará una mayor cantidad de Cu^{2+} .

Una vez que se obtengan las condiciones óptimas para la inmovilización de Cu^{2+} se debe hacer un estudio comparativo empleando diferentes iones presentes en aguas residuales, con el fin de estudiar la selectividad que presentará el sistema frente a una mezcla de iones metálicos.

Una vez hechas todas las pruebas se concluirá si el sistema es viable para este tipo de aplicación.

Por otro lado, partiendo del hecho de que estos sistemas inmovilizan también biomoléculas y teniendo ya las bases del comportamiento del sistemas, puede comenzarse a trabajar sobre esta línea de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- Aliev, R., García, P., Burillo, G., (2000), Graft polymerization of acrylic acid onto polycarbonate by the preirradiation method, *Radiation Physics and Chemistry*, **58**, 299-304.
- Armarego, W. y Cilil Chai C., (2003), *Purification of Laboratory Chemicals*, 5ta edición, Butterworth Heinemann, UK.
- Bahadur, P. y Sastry, N. V., (2005), *Principles of Polymer Science*, 2^{da} Ed., Alpha Science International, India.
- Bhattacharya, A., & Misrab, B., N., (2004), Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 767-814.
- Beauvais, R. y Alexandratos, S., (1998), Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview, *Reactive and Functional Polymers*, **36**, 113-123.
- Becker, R. S. y Wentworth, W.; (1977), *Química General*, Reverté S.A., España.
- Bejarano, L.; Rojas de Gáscue, B.; Prin, J.; Mohsin, M.; García, A.; Mostue, A.; Rojas, L.; Ramírez, M. y Katime, I., (2008), Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli(ácido acrílico) y ácido maléico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **9**, 307-3012.
- Bulbulian, S., (2003), *La radiactividad*, 3era. Ed., FCE, SEP, CONACyT, México.
- Burillo, G., Briones, M., Adem, E., (2007), IPN's of acrylic acid and N-isopropylacrylamide by gamma and electron beam irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **265**, 104-108.
- Çavus, S., Gürdag, G., Sözgen, K., & Gürkaynak, M., A., (2009), The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 165-172.
- Chan, C. y Chu, I.; (2001), *Effect of hydrogen bonding on the glass transition behavior of poly(acrylic acid)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process*, *Polymer*, **42**, 6089-6093.

- Chapiro, A., (**1961**), *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, Inglaterra.
- Chen, G. y Hoffman, A.S., (**1995**), Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH, *Nature*, **5**, 49-52.
- Ekici, S., Saraydin, D., (**2007**), Interpenetrating polymeric network hydrogels for potencial gastrointestinal drug release, *Polymer International*, **56**, 1371-1377.
- El-Hag Ali, A., Shawky, H., A., Abd El Rehim, H., A., Hegazy, E. A., (**2003**), Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metal from aqueous solution, *European Polymer Journal*, **39**, 2337-2344.
- Elias, H., (**1983**), *Macromolecules' 2 Synthesis, Materials and Technology*, 2da. Ed., Plenum Press, USA.
- Evans, G., A., Hammer, M., J., (**1993**), Surface emitting semiconductor lasers and arrays, Boston Academic, USA.
- El-Nesr, E., (**1997**), Effect of Solvents on Gamma Radiation Induced Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, **63**, 377-382.
- Fasce, L., A., Costamagna, V., Pettarini, V., Strumia, M., Frontini, P., M., (**2008**), Poly(acrylic acid) surface grafted polypropylene films: Near surface and bulk mechanical response, *eXPRESS Polymer Letters*, **2**, 779-790.
- Fried, J., (**2003**), *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall, 2^{da} Edición, USA.
- Geckeler, K., and Volchek, K., (**1996**), Removal of Hazardous Substances from Water Using Ultrafiltration in Conjugation with Soluble Polymers, *Environmental Science & Technology*, **30**, 725-734.
- Gil, E., and Hudson, S., (**2004**), Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1173-1222.
- González, G., Tesis de maestría (**2007**), *Síntesis y caracterización de hidrogeles de poli(ácido acrílico) y acrilóil-L-prolina meti ester mediante radiación gamma para la inmovilización de Cu²⁺*, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, México.

- Groenewoud, W., (2001), *Characterization of Polymers by Thermal Analysis*, Elsevier, USA.
- Gupta, B., Mishra, S., Saxena, S., (2007), Preparation of thermosensitive membranes by radiation grafting of acrylic acid/N-isopropyl acrylamide binary mixture on PET fabric, *Radiation Physics and Chemistry*, **77**, 553-560.
- Harris, C.D., (1998), *Análisis Químico Cuantitativo*, 2^{da}. Edición, Reverté, USA.
- Hasegawa, S.; Ohashi H.; Maekawa Y.; Katakai R. y Yoshida M., (2005). Thermo-and-pH-sensitive gel membranes based on poly-(acryloyl-L-proline methyl ester)-graft-poly(acrylic acid) for selective permeation of ions. *Radiation Physics and Chemistry*, **72**, 595-600.
- Hatada, K., Kitayama, T. and Vogl, O., (1997), *Macromolecular Design of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, Inc., USA.
- Hegazy, E., A.; Abd El-Rehim, H., A.; Khalifa, N., A.; Atwa, S., M. and Shawky, H., A., (1997), Anionic/cationic Membranes Obtained by a radiation Grafting Method for Use in Waste Water Treatment, *Polymer International*, **43**, 321-332.
- Hegazy, E. A.; Abd El-Rehim, H. A., Shawky, H., A., (2000), Investigations and characterizations of radiation grafted copolymers for possible practical use in waste water treatment, *Radiation Physics and Chemistry*, **57**, 85-95.
- Hegazy, E. A.; Abd El-Rehim, H., A., Kamal, H. y Kandeel, K. A., (2001), Advances in radiation grafting, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **185**, 235-240.
- Hegazy, E.; Kamal, H.; Khalifa, N. A.; Mahmoud, GH. A., (2001) Separation and Extraction of some Heavy and Toxic Metal Ions from Wastes by Grafted Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, 849-860.
- Hemmerich, K., (2000), Polymer Materials Selection for Radiation-Sterilized Products, *Medical Device and Diagnostic Industry*, Publicado online:
<http://www.devicelink.com/mddi/archive/00/02/006.html> .
- Hendri, J.; Hiroki A.; Maekawa Y.; Yoshida, M. y Katakai, R., (2001). Permeability control of metal ions using temperature-and pH-sensitive gel membranes. *Radiation Physics and Chemistry*, **60**, 617-624.

- Hoffman, A. S., (2000), Bioconjugates of Intelligent Polymers and Recognition Proteins for Use in Diagnostics and Affinity Separations, *Clinical Chemistry*, **46:9**, 1478-1486.
- Holm, C. y Kremer, K., (1998), *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences I (Advances in Polymer Science, Pt. 1)*, Springer Berlin/Heidelberg, vol. 137, 3-8.
- Ivanov, V.S., (1992), *Radiation Chemistry of Polymers*, VSP, Holanda.
- Jabbari, E., and Nozari, S., (2000), Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution, *European Polymer Journal*, **36**, 2685-2692.
- Jeong, B., Gutowska, A.; (2002), Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications, *TRENDS in Biotechnology*, **20**, 305-311.
- Kabanov, V. Y., (2000). Radiation Chemistry of Smart Polymers (A review). *High Energy Chemistry*, **4**, 203-211.
- Kabanov, V.Y. y Kudryavtsev, V.N., (2003), Modification of Polymers by Radiation Graft Polymerization (State of the Art and Trends), *High Energy Chemistry*, **37**, 3-7.
- Kamal, H.; Hegazy, E. A.; Mostafa, A. B. y Maksoud, A. A., (2007), Radiation-Modified Copolymer for the Extraction of Metal Ions from Water, *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 3366-3374.
- Kaur, I., Kumar, S., Chauhan, G. S., Misra, B. N., (2009), Radiation-Induced Graft Copolymerization of 2-Vinylpyridine and Styrene onto Isotactic Polypropylene Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, **73**, 2959-2969.
- Kim, S., J., Jung-Lee, K., Min-Lee, S., Kim, I., Y., Moo-Lee, Y., Kim, S., I., (2003), Thermal characteristics of IPNs composed of Poly(propylene glycol) and Poly(acrylic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, **88**, 2570-2574.
- Kopecek, J. and Yang, J., (2007), Review Hydrogels as smart biomaterials, *Polymer International*, **56**, 1078-1098.

- Martellini, F.; Higa, O.Z.; Takacs, E.; Safran, A.; Yoshida, M.; Katakai, R. y Carenza M. (1999). Thermally reversible gels based on acryloyl-L-proline methyl ester as drug delivery systems. *Radiation Physics and Chemistry*, **155**, 185-192.
- Martínez, C., y Fosado-Márquez, G., (1995), Aspectos biológicos y médicos básicos sobre las radiaciones ionizantes, *Bol. Med. Hosp. Infant. Mex.*, vol 56, No. 11, 669-678.
- Mocioi, M.; Albu, A.M.; Mateescu, C.; Voicu, G.; Rusen, E.; Marculescu, B. y Mutihac, L., (2007), New Polymeric Structures Designed for the removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 1397-1405.
- Mori, H., Kato, I., Endo, T., (2009), Dual-Stimuli-Responsive Block Copolymers Derived from Proline Derivatives, *Macromolecules*, **42**, 4985-4992.
- Moharram, M., A., Rabie, S., M., & El-Gendy, H., M., (2002), Infrared Spectra of g-Irradiated Poly(acrylic acid)-Polyacrylamide Complex, *Journal of Applied Polymer Science*, **85**, 1619-1623.
- Nasef, M. y Hegazy, E., (2004), Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films, *Progress in Polymer Science*, **29**, 499-561.
- Omichi, H., (1995). Synthesis of intelligent materials using ion beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **105**, 302-307.
- Safrany, A., (1997), Radiation processing: Synthesis and modification of biomaterials for medical use, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **131**, 376-381.
- Salomone, J. C., (1996). *Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press, Volúmen 1 A-B, 101-107. USA.
- Salomone, J. C., (1996). *Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press, Volúmen 4 G-H, 2856-2860. USA.
- Salvat, J. y Faraldo, M., (1991), Enciclopedia Salvat de Ciencia y Tecnología, Salvat, España.
- Schmaljohann, D., (2006), Thermo and pH responsive polymers in drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **58**, 1655-1670.

Skoog, D., (1997), *Principios de Análisis Instrumental*, 5ta edición, USA.

Stevens, P. M., (1975), *Polymer Chemistry, an Introduction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., USA.

Stuart, B., George, B., McIntyre, P., (1998), *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, UK.

Suljovrujic, E., (2009), Gel production, oxidative degradation and dielectric properties of isotactic polypropylene irradiated under various atmospheres, *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 521-526.

Wilson, J., (1974), *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics*, Marcel Dekker, USA, New York.

Wu, Q. y Tian, P., (2008), Adsorption of Cu²⁺ Ions with Poly (N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) Micro/Nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 3470-3476.

Yoshida, M. y Katakai, R., (1993), Studies of Coil-Globule Transition and Cross-Linking of Poly(acryloyl-L-proline methyl ester) Prepared by Radiation-Induced Polymerization, *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*, **4**, 223-227.

Yoshida, M.; Safranji, A.; Omichi, H. y Katakai, R., (1995), Intelligent Biomedical Gels Base on Pendant L-Proline Alkyl Esteres, *Radiation Physics and Chemistry*, **46**, 1053-1056.

Zaqui, M. y Alqasmi, R., (1981), Spectrophotometric determination of copper (II) as citrate or EDTA complex, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **306**, 400.

<http://www.quiminet.com>

<http://www.textoscientificos.com/polimeros/polipropileno>

<http://biofisica.um.googlepages.com/>