



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**INJERTO DE GLICIDIL METACRILATO Y ÁCIDO ACRÍLICO SOBRE HILO DE SUTURA DE
POLIPROPILENO MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS**

**PRESENTA
Q. MIRIAM GARCÍA VARGAS**

**TUTOR:
DR. EMILIO BUCIO CARRILLO**

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

MÉXICO, D.F. ENERO DE 2013



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.

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

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría (No. de registro 259557).

Al Dr. Emilio Bucio por el apoyo incondicional otorgado en la realización de mis estudios, además de la asesoría personal y académica.

A la Dra. Guillermina Burillo por su importante asesoría y aportaciones.

Al Fis. Francisco García y al M. en C. Benjamín Leal del ICN-UNAM por el apoyo técnico en la irradiación de las muestras.

Al jurado del presente trabajo por sus valiosas observaciones y aportaciones.

Este trabajo fue apoyado por DGAPA-UNAM IN202311, CONACYT-CNPq 174378, y “Red iberoamericana de nuevos materiales para el diseño de sistemas avanzados de liberación de fármacos en enfermedades de alto impacto socioeconómico” (RIMADEL), CYTED 211RT0423.

A mi familia por alentarme en todo momento.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de Macromoléculas.

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

- "Acrylic acid grafted onto polypropylene suture thread". M. García-Vargas, F. Muñoz-Muñoz, E. Bucio. XXI International Materials Research Congress 2012, 12 – 17 August, Cancún, Mexico.
- "Acrylic polymers grafted onto polypropylene thread as the suture material". M. García-Vargas, F. Muñoz-Muñoz, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, and E. Bucio. 10th meeting of the Ionizing Radiation and Polymers Symposium IRaP', October 14-19, 2012. Cracow, Poland.
- "Modificación superficial de hilos de sutura mediante radiación gamma, para carga y cesión de fármacos". M. García-Vargas, E. Bucio. XXII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN. La Ciencia y la Tecnología en el Nuevo Sexenio, 4-7 de Diciembre de 2012. Ocoyoacac, Estado de México.

Por enviar para su publicación a la siguiente revista:

- Gamma radiation-induced grafting of acrylic polymers onto polypropylene thread
M. García-Vargas, C. Álvarez-Lorenzo, A. Concheiro, and E. Bucio
Mater lett.
Enero 2013

INDICE

Capítulo 1	1
Introducción	1
Capítulo 2	4
Objetivos.....	4
Capítulo 3	5
Generalidades.....	5
3.1 Polímeros.....	5
3.2 Procesos de polimerización	8
3.2.1. Polimerización por adición	8
3.2.1. Polimerización por condensación	10
3.3 Polipropileno	11
3.4 Polímeros estímulo-sensibles.....	13
3.4.1 Polímeros con memoria de forma.....	14
3.4.2 Clasificación atendiendo al estímulo.....	14
3.4.2.1 Temperatura.....	15
3.4.2.2 pH.....	15
3.4.2.3 Luz.....	16
3.5 Acido acrílico.....	17
3.6 Glicidil metacrilato.....	18
3.7 Suturas quirúrgicas	19
3.7.1 Clasificación de los materiales de sutura	20
3.7.1.1 Parámetros cualitativos de las suturas.....	20
3.7.2 Suturas según principio activo y propiedades.....	24
3.8 Radiación ionizante	25
3.8.1 Partículas alfa (α).....	26
3.8.2 Partículas beta (β).....	26
3.8.3 Emisión gamma (γ)	26
3.9 Interacción de la radiación con la materia	27
3.10 Fuentes radiactivas.....	28

3.10.1 Cobalto-60	29
3.11 Polimerización mediante radiación ionizante	30
3.11.1 Injerto por radiación.....	30
3.11.2 Método directo.....	30
3.11.3 Método de pre-irradiación	31
3.11.4 Método de pre-irradiación oxidativa	32
3.12 Fenómenos importantes en la copolimerización por injerto.....	32
3.12.1 Atrapamiento de radicales libres	33
3.12.2 Efecto del oxígeno en la generación de radicales	33
3.12.3 Efectos de la dosis de radiación	34
3.12.4 Efecto de la transferencia de cadena	34
3.12.5 Efecto gel	35
3.12.6 La etapa de terminación.....	36
3.12.7 Efecto de difusión	36
3.12.8 Influencia de la temperatura.....	38
3.13 Técnicas de caracterización	38
3.13.1 Espectroscopia Infrarrojo (FTIR-ATR)	38
3.13.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	39
3.13.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	41
3.13.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM – EDS).....	42
Capítulo 4	46
Desarrollo experimental.....	46
4.1 Materiales y reactivos	46
4.2 Destilación de los monómeros	47
4.3 Preparación de los hilos de sutura para irradiación.....	47
4.4 Irradiación de los hilos.....	47
4.5 Determinación de hinchamiento limite.....	49
4.5.1 Determinación de hinchamiento limite en injertos de AAc en PP	49
4.5.2 Determinación de hinchamiento limite en injertos de GMA en PP	50
4.6 Determinación de pH critico.....	50
4.6.1 Determinación de pH critico en injertos de AAc en PP	50
4.7 Caracterización del polímero injertado	51

4.7.1 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA)	51
4.7.2 Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	51
4.7.3 Caracterización por FTIR-ATR	52
4.7.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM – EDS).....	52
Capítulo 5	53
Discusión de resultados.....	53
5.1 Síntesis de injertos de AAc sobre PP	53
5.2 Síntesis de injertos de GMA sobre PP	63
5.3 Determinación de hinchamiento limite.....	70
5.3.1. Hinchamiento límite de injertos de AAc en PP.....	70
5.3.1.1 Determinación de pH crítico en injertos de AAc en PP	72
5.3.2. Hinchamiento límite de injertos de GMA en PP.....	74
5.4 Caracterización	75
5.4.1Caracterización por FTIR-ATR.....	75
5.4.2Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	80
5.4.3Caracterización por TGA.....	82
5.4.4 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	86
Capítulo 6	89
Conclusiones.....	89
Referencias	91

INDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Estructura del homopolímero de PVC.....	6
Figura 3.2 Estructura de un copolímero.....	6
Figura 3.3 Copolímero al azar.....	7
Figura 3.4 Copolímero alternado.....	7
Figura 3.5 Copolímero en bloque.....	7
Figura 3.6 Copolímero de injerto.....	8
Figura 3.7 Estructura del polipropileno.....	11
Figura 3.8 Estructura sindiotáctica del polipropileno.....	12
Figura 3.9 Estructura atáctica del polipropileno.....	12
Figura 3.10 Estructura del polipropileno Isotático.....	13
Figura 3.11 Eudragit S 100® de Rhöm Pharma.....	16
Figura 3.12 Poli (ácido acrílico).....	17
Figura 3.13 Ionización del poli (ácido acrílico) en agua.....	18
Figura 3.14 Estructura del metacrilato de glicidilo.....	18
Figura 3.15 Tipos de sutura por el número y disposición de sus filamentos.....	23
Figura 3.16 Hilo de sutura de polipropileno, marca Prolene®.....	25
Figura 3.17 Efecto fotoeléctrico.....	27
Figura 3.18 Efecto Compton.....	28
Figura 3.19 Producción de pares.....	28
Figura 3.20 Decaimiento radiactivo del Co-60.....	29
Figura 3.21 Mecanismo del método directo.....	31
Figura 3.22 Mecanismo del método de pre irradiación.....	31
Figura 3.23 Mecanismo de pre-irradiación oxidativa.....	32
Figura 3.24 Desarrollo de la reacción de polimerización.....	35
Figura 3.25 Comparación de las curvas correspondientes a la difusión del monómero en películas delgadas (A) y gruesas (B).	37
Figura 3.26 Equipo Perkin Elmer.....	39
Figura 3.27 Esquema de un aparato de DSC.....	40
Figura 3.28 Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo).....	41
Figura 3.29 Equipo de TGA.....	42

Figura 3.30 Representación general del microscopio electrónico de barrido	43
Figura 3.31 Microscopio Electrónico de Barrido.	44
Figura 4.1 Esquema de las partes que componen al Irradiador Gammabeam 651 PT ⁶⁰ Co (cortesía de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica ICN-UNAM).....	48
Figura 4.2 Procedimiento experimental del método de pre irradiación oxidativa	49
Figura 5.1 Esquema de la obtención del injerto PP-g-AAc por el método de pre-irradiación oxidativa.	54
Figura 5.2 Mecanismo de la formación de peróxidos e hidroperóxidos en el polipropileno.	55
Figura 5.3 Mecanismo de iniciación de la polimerización de AAc sobre polipropileno.	56
Figura 5.4 Mecanismo de propagación de la polimerización de AAc sobre polipropileno. ..	57
Figura 5.5 Mecanismo de terminación por combinación de la polimerización de AAc sobre polipropileno.	58
Figura 5.6 Mecanismo de terminación por desproporción de la polimerización de AAc sobre polipropileno.	59
Figura 5.7 Evolución del porcentaje de injerto de AAc en PP en función de la dosis de irradiación. I= 13 kGy/h, concentración de monómero: 50% (v), tiempo de reacción: 30 min, T = 50°C.....	60
Figura 5.8 Evolución del porcentaje de injerto de AAc en PP en función de la concentración de monómero. T=50°C, tiempo de reacción: 30 min, dosis: 40 kGy.	61
Figura 5.9 Evolución del porcentaje de injerto de AAc en PP en función del tiempo de reacción. Concentración de monómero: 50% (v), dosis: 10 kGy, T= 50°C.	62
Figura 5.10 Evolución del porcentaje de injerto de AAc en PP en función de la temperatura de reacción.....	63
Figura 5.11 Evolución del porcentaje de injerto de GMA en PP en función de la dosis de irradiación. Concentración de monómero: 20 %, T= 60°C, tiempo de reacción: 3 h.	64
Figura 5.12 Mecanismo de iniciación de la polimerización de GMA sobre polipropileno. ...	65
Figura 5.13 Mecanismo de propagación de la polimerización de GMA sobre polipropileno.	66
Figura 5.14 Mecanismo de terminación por combinación de la polimerización de GMA sobre polipropileno.	66
Figura 5.15 Mecanismo de terminación por desproporción de la polimerización de GMA sobre polipropileno.	67
Figura 5.16 Evolución del porcentaje de injerto de GMA en PP en función de la concentración de monómero. Dosis: 40 kGy, T= 60°C, tiempo de reacción: 6h.	68
Figura 5.17 Evolución del porcentaje de injerto de GMA en PP en función del tiempo de reacción.	69

Figura 5.18 Evolución del porcentaje de injerto de GMA en PP en función de la temperatura de reacción.....	70
Figura 5.19 Determinación del hinchamiento límite en agua en función del tiempo para (a) PP-g-AAc 136% (b) PP-g-AAc 250% (c) PP-g-AAc 454%.....	71
Figura 5.20 Determinación del pH crítico de los injertos de (a) PP-g-AAc-136% (b) PP-g-AAc-250% (c) PP-g-AAc-454%.	73
Figura 5.21 Determinación del pH crítico de los injertos de (a) PP-g-AAc-136% (b) PP-g-AAc-250% (c) PP-g-AAc-454% a T= 37°C.	74
Figura 5.22 Determinación del hinchamiento límite en DMF en función del tiempo para (a) PP-g-GMA 107% (b) PP-g-GMA 477% (c) PP-g-GMA 802%.....	75
Figura 5.23 Espectro de FT-IR de (a) PP, (b) poli (ácido acrílico) y (c) PP-g-AAc.....	77
Figura 5.24 Espectro de FT-IR de (a) PP, (b) poli (metacrilato de glicidilo) y (c) PP-g-GMA.....	79
Figura 5.25 Termogramas DSC correspondientes a: (a) PP, (b) poli (ácido acrílico) y (c) PP-g-AAc.....	80
Figura 5.26 Termogramas DSC correspondientes a: (a) PP, (b) poli (metacrilato de glicidilo), (c) PP-g-GMA.....	81
Figura 5.27 Termogramas de calorimetría diferencial de barrido correspondientes a (a) PP, (b) copolímero de injerto PP-g-AAc 53%, (c) poli (ácido acrílico).	83
Figura 5.28 Reacción de deshidratación entre los grupos carboxilo de PP-g-AAc.....	84
Figura 5.29 Termogramas de calorimetría diferencial de barrido correspondientes a (a) PP, (b) Copolímero de injerto PP-g-GMA 280%, (c) Poli (metacrilato de glicidilo).	85
Figura 5.29 Micrografías SEM para (a), (b) Polipropileno; (c), (d) PP-g-AAc; (e), (f) PP-g-GMA.....	87

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los polímeros inteligentes.....	14
Tabla 2. Clasificación de los materiales de sutura.....	20
Tabla 3. Suturas quirúrgicas más utilizadas.....	23
Tabla 4. Preparación de las soluciones amortiguadoras.....	51
Tabla 5. Condiciones de reacción empleadas para la síntesis de los copolímeros de injerto.	53
Tabla 6. Condiciones de reacción para la síntesis de los copolímeros de injerto	63
Tabla 7. Hinchamiento y tiempo para injertos de PP-g-AAc.	71
Tabla 8. Asignación de frecuencias vibracionales para PP, PAAc y PP-g-AAc.	77
Tabla 9. Asignación de frecuencias vibracionales para PGMA y PP-g-GMA.....	78
Tabla 10. Valores teóricos y experimentales de temperatura de transición vítrea y puntos de fusión para PP, PAAc y PP-g-AAc.	81
Tabla 11. Valores teóricos y experimentales de temperatura de transición vítrea y puntos de fusión para PP, PGMA y PP-g-GMA.	82
Tabla 12. Temperaturas al 10% de descomposición para PP, poli (ácido acrílico) y PP-g- AAc.....	83
Tabla 13. Temperaturas al 10% de descomposición para PP, poli (metacrilato de glicidilo) y PP-g-GMA.....	85
Tabla 14. Composición elemental de los copolímeros de injerto	88

SIMBOLOGIA

AAC	Acido acrílico
ATR	Reflectancia total atenuada
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EDS	Detector de energía dispersiva
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier
GMA	Metacrilato de glicidilo
“g”	Referente a “graft” en inglés, que significa injerto en español
Gy	Grey, unidad de dosis de radiación
PAAC	Poli (ácido acrílico)
PP	Polipropileno
PGMA	Poli (metacrilato de glicidilo)
PP-g-AAC	Injerto de ácido acrílico sobre polipropileno
PP-g-GMA	Injerto de metacrilato de glicidilo sobre polipropileno
TGA	Análisis termogravimétrico
Tm	Temperatura de fusión
Tg	Temperatura de transición vítrea
SEM	Microscopia electrónica de barrido

ABSTRACT

This work was carried out the synthesis of graft copolymers of sutures polypropylene, using glycidyl methacrylate as monomers (containing epoxy groups that can be functionalized with cyclodextrins) and acrylic acid (pH sensitive). This synthesis was performed by pre-irradiation method using a source of oxidative ^{60}Co gamma radiation (PT 651 Gammabeam Nordion International Inc.) since it is a simple and free of additives, which allows obtaining more pure products.

We studied variables involved in the synthesis as dose, reaction time, temperature and concentration of monomer in order to find the most appropriate values for high percentages of the graft functionalized sutures.

The modified sutures were characterized by FTIR-ATR, Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and swelling index.

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de copolímeros de injerto en hilos de sutura de polipropileno, usando como monómeros metacrilato de glicidilo (contiene grupos epoxi que pueden ser funcionalizados con ciclodextrinas) y ácido acrílico (sensible al pH). Dicha síntesis se realizó mediante el método de pre-irradiación oxidativa usando una fuente de radiación gamma de ^{60}Co (Gammabeam 651 PT Nordion Internacional Inc.) ya que es una técnica simple y libre de aditivos, lo que permite obtener productos más puros.

Se estudiaron algunas variables involucradas en la síntesis como dosis, tiempo de reacción, temperatura y concentración de monómero con el fin de encontrar los valores más adecuados para obtener altos porcentajes de injerto en los hilos de sutura funcionalizados.

Los hilos de sutura modificados fueron caracterizados mediante FTIR-ATR, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) e índice de hinchamiento.

Capítulo 1

Introducción

Algunos estudios reportados en la literatura ⁽¹⁾ indican que los plásticos comunes como el polietileno (PE) y el poli (cloruro de vinilo) (PVC) son los más demandados (en un 30%) en todo el mundo. Les sigue el poliestireno (PS) con un 20% y el polipropileno (PP) con un 13%. Se estima que a largo plazo el polipropileno se perfila como el material por excelencia en el mercado de las aplicaciones biomédicas, puesto que se trata de un termoplástico que no solo dispone de las propiedades más solicitadas, sino que ofrece además una excelente relación calidad-precio.

Los avances recientes en la industria textil para uso médico han promovido una diversificación y desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones biomédicas. El avance en los procedimientos médicos requiere de innovaciones en los productos que ofrecen el comportamiento biológico deseado y el rendimiento en aplicaciones específicas. ⁽²⁾ Esto requiere conocimiento profundo de los textiles y las biociencias para producir materiales apropiados. Una aplicación clásica de los textiles está en la producción de suturas, materiales para el cuidado de heridas y sistemas quirúrgicos. Se ha observado que los tejidos se vuelven más susceptibles a la infección si se usan suturas para coser el sitio de la lesión.

Por lo tanto, se hace necesario modificar las suturas de tal manera que puedan ofrecer naturaleza antimicrobiana, además de retener sus propiedades físicas inherentes.

Para que un polímero se pueda utilizar como componente de un sistema inteligente de liberación de medicamentos tiene que estar dotado de algún grupo funcional químico. Se ha estudiado la modificación de las superficies de los materiales poliméricos en muchos campos de aplicación usando diferentes procesos físicos y químicos. Entre estos procesos, la injercción de superficies tiene muchas ventajas sobre otros métodos, incluyendo la fácil introducción de las cadenas de injerto, así como la localización exacta de las cadenas en la superficie sin afectar las propiedades en bloque del polímero.⁽³⁾

El injerto por radiación es uno de los medios para introducir las propiedades deseables en los polímeros. Una característica atractiva de la injercción por radiación es que el tamaño del componente injertado puede ser controlado fácilmente mediante la selección apropiada de las condiciones de irradiación.⁽⁴⁾

La irradiación de polímeros y plásticos con radiación de alta energía (rayos γ , rayos X, haces de electrones o iones) conduce a la formación de intermediarios muy reactivos en forma de estados excitados, iones y radicales libres.

Este método requiere el injerto de un monómero apropiado que contiene los sitios funcionales en donde puede ser inmovilizado un fármaco. Este fármaco se libera en el tejido circundante y ofrece un ambiente antimicrobiano en el sitio de la herida. Se han realizado varias investigaciones para dotar al polipropileno de actividad antimicrobiana.

Hegazy et al.,⁽⁵⁾ investigaron el injerto de ácido acrílico sobre poli (tetrafluoroetilenhexafluoruro-propileno) con el fin de elucidar el mecanismo de injerto y su aplicación como membrana de intercambio de iones.

Shantora y Huang⁽⁶⁾ estudiaron la modificación de membranas de alcohol de polivinilo (PVOH, PVA) mediante injertos de ácido acrílico realizados con radiación ionizante, para mejorar sus características de permeabilidad. Binh et al.⁽⁷⁾ propusieron modificar la superficie de películas de elastómeros termoplásticos (50% de metacrilato de metilo) con ácido acrílico mediante radiación para obtener membranas de intercambio iónico, cuya principal aplicación es servir como soporte de enzimas.

Los microorganismos asociados con la infección de una herida incluyen bacterias tanto Gram positivas como Gram negativas. Las suturas bioestables disponibles en la actualidad no poseen actividad antimicrobiana ante todas las bacterias y la infección puede crecer durante el proceso de cicatrización de la herida. Por lo tanto, es interesante desarrollar suturas por modificación funcional que presentan actividad antimicrobiana contra varias bacterias.

Edmiston et al.⁽⁸⁾ desarrollaron la sutura Vicryl® antimicrobiana con revestimiento de triclosan. Se observó que estas suturas fueron eficaces en la reducción o prevención de la adherencia microbiana frente a aislados clínicos Gram positivas y Gram negativas.

Vicryl Plus® de Johnson & Johnson es la única sutura biodegradable que presenta la naturaleza antimicrobiana.

El poli (ácido acrílico) (PAAc) es un polímero sensible a estímulos, es decir que responde a cambios de pH en el medio, y tiene la característica de hincharse alrededor de un pH de 5. Debido a lo anterior el PAAc sirve para promover la liberación de fármacos. Por otro lado, el metacrilato de glicidilo debido al grupo epóxido que presenta en su estructura, mantiene una alta reactividad química ya que este grupo funcional puede emplearse en distintas reacciones con la finalidad de formar nuevos enlaces covalentes.

Masao et al.⁽⁹⁾ lograron la síntesis del copolímero de injerto de PE-g-GMA mediante radiación ionizante y la subsecuente modificación con 3,3-iminodipropionitrilo con el fin de obtener un polímero que tenga la capacidad de complejar selectivamente iones metálicos. Así mismo, Nava et al.⁽¹⁰⁾ modificaron películas de polietileno injertando GMA mediante radiación ionizante así como la posterior inmovilización de ciclodextrinas en las cadenas de GMA para la carga y liberación de fármacos.

En este trabajo se presenta una estrategia para modificar suturas de polipropileno con distintos monómeros, como lo son el ácido acrílico y metacrilato de glicidilo mediante radiación ionizante usando el método de pre-irradiación oxidativa, así como la caracterización de dichos copolímeros, con el fin de obtener un material que tenga la capacidad de actuar como un dispositivo con aplicaciones potenciales en la liberación controlada de fármacos.

Capítulo 2

Objetivos

Objetivo general

Funcionalización de hilos de sutura mediante la síntesis de los copolímeros de injerto PP-g-AA y PP-g-GMA mediante radiación ionizante.

Objetivos específicos

- Obtener los copolímeros de injerto PP-g-AA y PP-g-GMA por el método de pre-irradiación oxidativa mediante radiación ionizante.
- Determinar las condiciones más adecuadas para llevar a cabo el injerto, mediante el estudio de las siguientes variables: dosis de pre-irradiación, concentración de monómero, temperatura y tiempo de reacción.
- Caracterizar el material obtenido mediante FT-IR, DSC TGA y SEM.

Capítulo 3

Generalidades

3.1 Polímeros

La parte básica de un polímero son los monómeros, que son las unidades químicas que se repiten a lo largo de toda la cadena de un polímero, por ejemplo el monómero del polietileno es el etileno, el cual se repite x veces a lo largo de toda la cadena.

En función de la repetición o variedad de los monómeros, los polímeros se clasifican en:

Homopolímero - Se le denomina así al polímero que está formado por el mismo monómero a lo largo de toda su cadena. Los homopolímeros a demás, contienen cantidades menores de irregularidades en los extremos de la cadena o en ramificaciones. La celulosa y el caucho son homopolímeros naturales. El polietileno y el PVC son homopolímeros sintéticos.

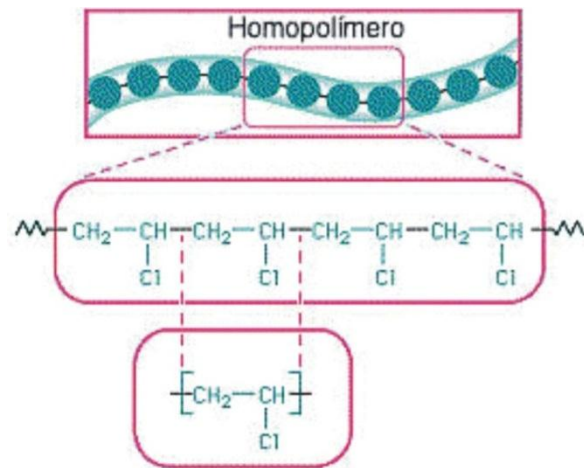


Figura 3.1 Estructura del homopolímero de PVC. Imagen tomada de Romero K. Tecnopolimeros.blogspot.com

Copolímero - Se le denomina así al polímero que está formado por al menos 2 monómeros diferentes a lo largo de toda su cadena. Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de algunos polímeros a las necesidades específicas, por ejemplo para reducir la cristalinidad, modificar la temperatura de transición vítrea o para mejorar la solubilidad.

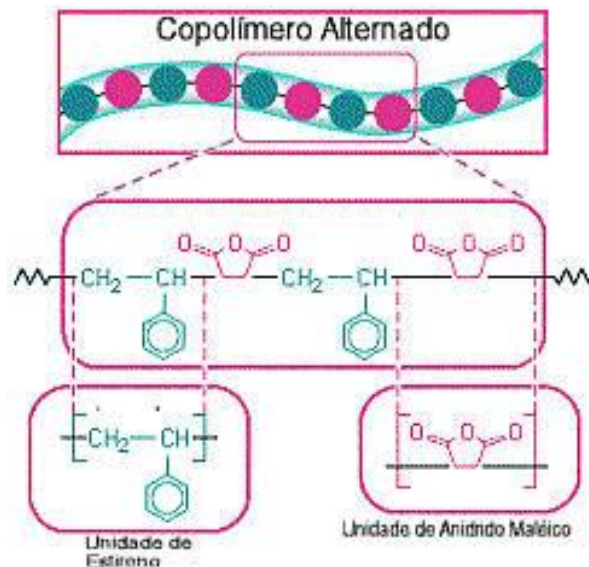


Figura 3.2 Estructura de un copolímero. Imagen tomada de Romero K. Tecnopolimeros.blogspot.com

Los copolímeros más comunes son los siguientes:

-**Copolímero al azar:** se obtiene cuando los monómeros se agrupan de forma azarosa. (Figura 3.3)

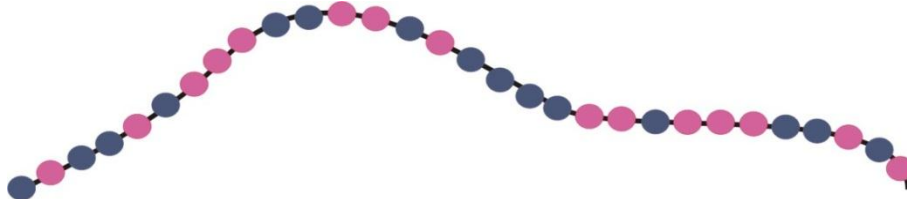


Figura 3.3 Copolímero al azar.

-**Copolímero alternado:** en ellos, las unidades monoméricas se alternan consecutivamente a lo largo de la cadena. (Figura 3.4)

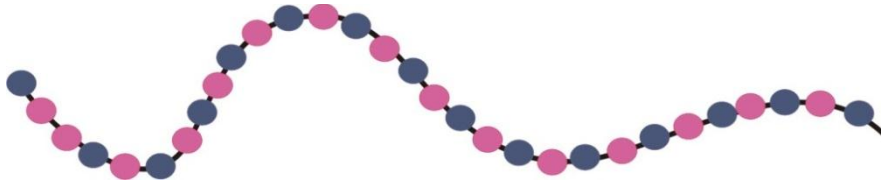


Figura 3.4 Copolímero alternado.

-**Copolímero en bloque:** está formado por secuencias completas de un solo monómero, unido de forma alternada por secuencias de otro monómero. (Figura 3.5)

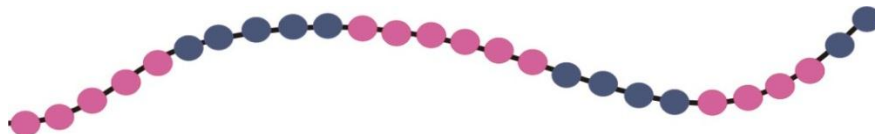


Figura 3.5 Copolímero en bloque.

-Copolímeros de injerto: se obtienen a partir de una cadena lineal formada por un solo monómero, al agregar ramificaciones de otro monómero se obtiene un copolímero de injerto como se muestra en la (Figura 3.6)

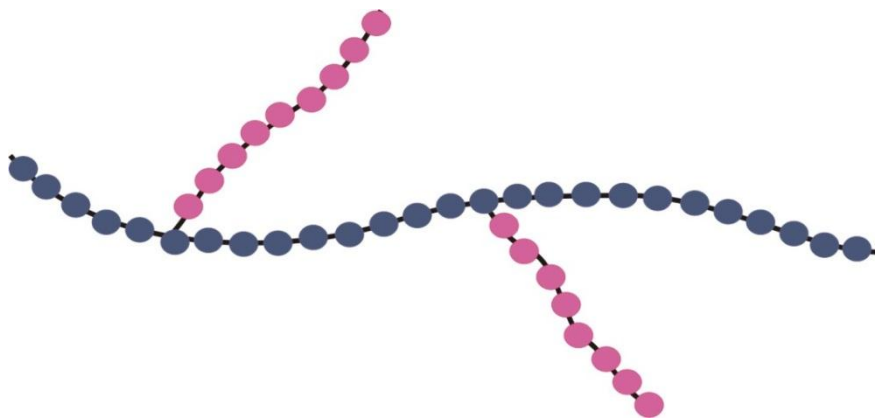


Figura 3.6 Copolímero de injerto.

3.2 Procesos de polimerización ⁽¹¹⁻¹⁴⁾

La polimerización es un proceso químico (reacción química) por el cual, mediante el calor, la luz o un catalizador se unen varias moléculas de un compuesto para formar una cadena de múltiples eslabones de estas y obtener una macromolécula (polímero). Existen muchas de estas reacciones y son de distintas clases. Así, los procesos de polimerización persiguen la obtención de estructuras de alto peso molecular partiendo de materiales de bajo peso molecular. El proceso de polimerización puede entenderse como un proceso de ensamblaje de unidades monoméricas que se repiten para formar estructuras de mayores dimensiones. La polimerización puede llevarse a cabo por adición o por condensación.

3.2.1 Polimerización por adición

En la polimerización por adición, los monómeros se unen unos con otros, de tal manera que el polímero final contiene todos los átomos del monómero inicial. Esta clase de polimerización puede ser radicalica, iónica (catiónica o aniónica) o de coordinación, según sea el reactivo iniciador que se emplee para ello.

En la formación de los polímeros de adición, el mecanismo es de reacción en cadena con tres etapas bien diferenciadas: a) iniciación, b) propagación y c) terminación.

Descomposición del iniciador	$I \rightarrow 2R^\bullet$
Iniciación	$R^\bullet + M \rightarrow RM^\bullet$
Propagación	$RM_{n-1}^\bullet + M \rightarrow RM_n^\bullet$
Terminación	$RM_n^\bullet + RM_x^\bullet \rightarrow \text{Polímero (M}_{x+n}\text{)}$

Polimerización por radicales libres: Una de las reacciones más comunes y útiles para la obtención de polímeros es la polimerización radicalaria, puesto que la mayoría de los plásticos, los elastómeros y algunas fibras se fabrican por este medio, este método es el de mayor importancia desde el punto de vista comercial.

Se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos, es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono ($C = C$). Esta es una reacción rápida que consta de las etapas de reacción características: iniciación, propagación y terminación.

Entre los polímeros obtenidos por polimerización por radicales libres se encuentran el poliestireno, el poli (metacrilato de metilo), el poli (acetato de vinilo) y el polietileno ramificado.

Polimerización aniónica: Las polimerizaciones iónicas son muy sensibles a la presencia de agua y sustancias extrañas en el medio de reacción. Requieren reactivos muy puros y se llevan a cabo en masa o en presencia de un disolvente. Se inicia por adición de un anión al doble enlace del monómero. Como aniones iniciadores se utilizan OH^- , NH_2^- y carbaniones de compuestos organometálicos como butil-litio (BuLi).

Polimerización catiónica: La polimerización catiónica es una forma de obtener polímeros a partir de moléculas pequeñas o monómeros que contengan dobles enlaces carbono-carbono. Su empleo comercial principal es para sintetizar poliisobutileno. Como iniciadores (o catalizadores) catiónicos pueden usarse los ácidos sulfúrico, fosfórico, perclórico y los denominados ácidos de Lewis, es decir aquellos compuestos que debido a su estructura molecular forman compuestos iónicos de coordinación en presencia de HCl, H_2O , etc.

Polimerización con estereoquímica controlada (Ziegler-Natta): La polimerización de Ziegler-Natta es un método utilizado en la polimerización vinílica. Es importante porque permite obtener polímeros con una tacticidad específica. Es sobre todo útil, porque permite hacer polímeros que no pueden ser hechos por ningún otro camino, como el polietileno lineal no ramificado y el polipropileno isotáctico. La polimerización vinílica de

radicales libres sólo puede dar polietileno ramificado y el propileno no polimeriza del todo por polimerización de radicales libres.

El catalizador de Ziegler-Natta por lo general $TiCl_3$ o $TiCl_4$, que implica la presencia de un metal de transición. También están implicados co-catalizadores y estos por lo general, están basados en los elementos del grupo III, que son metales como el aluminio.

La presencia del cloruro de titanio (u otro metal de transición, como el vanadio o el cobalto), junto con el aluminio trietilo (u otro compuesto órgano-metálico del segundo o tercer grupo) orienta la posición de los sustituyentes de las moléculas del monómero de una manera ordenada, debido a la formación de un complejo de coordinación.

La polimerización resulta ser así una inserción de moléculas de monómero en el enlace entre el metal y la cadena polimérica en crecimiento.

A diferencia de las polimerizaciones radicalaria e iónica (catiónica y aniónica) en las cuales el iniciador transfiere su función (radical o especie cargada) a la cadena en crecimiento, en la polimerización por coordinación cada paso de crecimiento regenera la capacidad de coordinación del complejo del metal. La polimerización termina por agregado de sustancias como agua, metanol, aminas, ácidos, las cuales destruyen la unión de la cadena polimérica con el metal.

3.2.1 Polimerización por condensación

La polimerización por condensación corresponde a aquellos procesos donde se produce la eliminación de una molécula ligera como agua, amoniaco o HCl. El producto resultante, el policondensado, ha de tener por tanto una composición centesimal distinta a la del monómero o monómeros de partida, ya que el policondensado puede ser un homopolímero o un copolímero.

Los monómeros iniciales de estas sustancias han de tener al menos dos grupos funcionales, obteniéndose en este caso un polímero con estructura lineal.

Si se parte de monómeros tri, tetra o en general polifuncionales se obtiene polímeros reticulados tridimensionalmente.

Finalmente, si se combinan monómeros bifuncionales con monómeros tri o polifuncionales se forman policondensados ramificados, pudiendo en este caso formarse también estructuras reticuladas si la cantidad de monómero polifuncional es suficientemente grande.⁽¹⁵⁻¹⁶⁾

3.3 Polipropileno⁽¹⁷⁾

El polipropileno es un polímero con características muy especiales que lo hacen ser muy atractivo. La estructura del propileno permite producir diferentes tipos de polímeros, cada uno con características especiales. El polipropileno es un material versátil que cumple con una doble tarea, como plástico y como fibra. Como plástico se utiliza para hacer envases rígidos, tuberías, moldes, recubrimientos entre otras muchas cosas. Como fibra, el polipropileno se utiliza para hacer alfombras de interior y exterior, sacos de recolección muy importantes en la industria, y hasta se trata de realizar una mezcla de polipropileno más concreto para mejorar su resistencia.

Lo que hace atractivo al polipropileno es su combinación de propiedades: la gran resistencia al calor, dureza generada por las zonas cristalinas y versatilidad para poder formar nuevos compuestos de diferentes formas. Además, económicamente resulta en extremo favorable para las industrias, el monómero es de bajo costo, obtenible por varios métodos. El tipo de polimerización es efectiva y muy investigada.

El conjunto de estas características hacen del polipropileno un producto muy utilizado en la industria y que continúa mejorando.

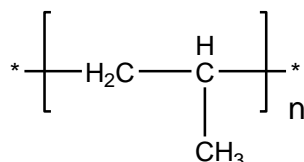


Figura 3.7 Estructura del polipropileno.

El polipropileno también presenta tacticidad; un polímero con tacticidad o estéreo-química regular puede definirse como aquel en que los grupos funcionales se encuentran orientados en forma regular en el espacio.

Sindiotáctico: En la Figura 3.8 se muestra otro tipo de estéreo-regularidad en el cual los grupos funcionales se encuentran orientados alternativamente hacia adelante y hacia atrás de la cadena de carbono. Las bajas temperaturas tienden a favorecer la formación de estructuras sindiotácticas.

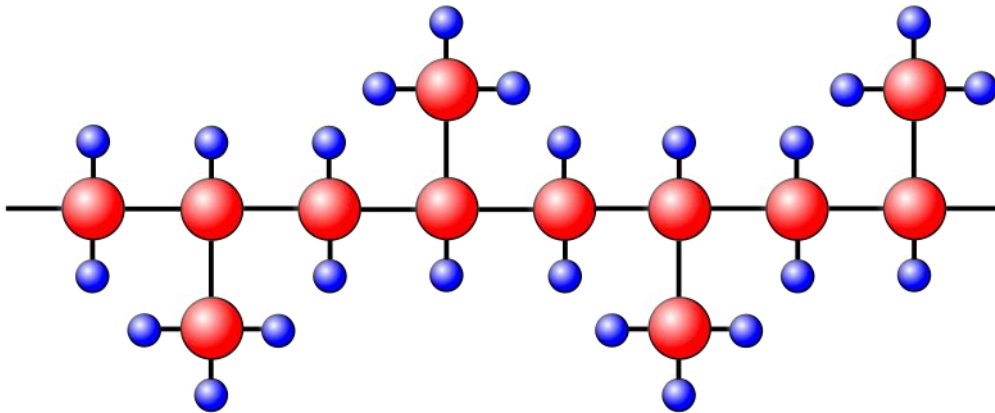


Figura 3.8 Estructura sindiotáctica del polipropileno.

Atáctico: Se denomina así a los polímeros convencionales irregulares, debido a que sus grupos funcionales están dispuestos al azar, como se aprecia en la Figura 3.9

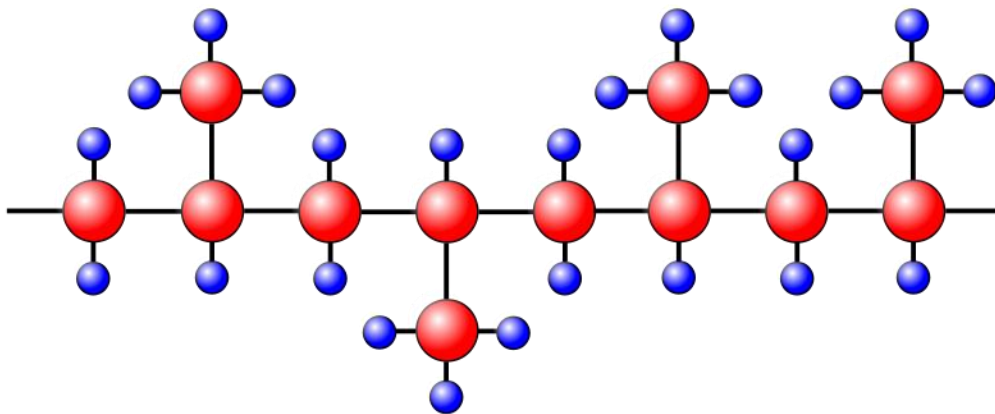


Figura 3.9 Estructura atáctica del polipropileno.

Isotáctico: El polipropileno isotáctico (Figura 3.10), es el más común, tiene todos los grupos metilo ordenados hacia un lado. Es sintetizado por polimerización Ziegler-Natta, lo que permite obtener un polímero con un alto grado de cristalización que brinda propiedades de resistencia a los solventes, punto de licuefacción más alto y mayor fuerza de tensión. El polipropileno es una buena barrera contra la humedad, de fácil coloración, buenas propiedades mecánicas, peso ligero, fácil procesado y bajo costo, por lo cual es un material apropiado para múltiples aplicaciones.

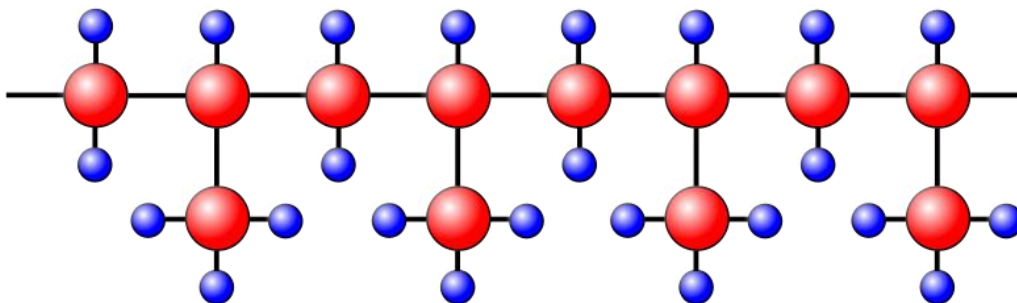


Figura 3.10 Estructura del polipropileno Isotáctico.

3.4 Polímeros sensibles a estímulos.

Un material inteligente se define como aquel que responde a un estímulo exterior cambiando sus propiedades o incluso su forma. ⁽¹⁸⁾

Los polímeros inteligentes o polímeros sensibles a estímulos son polímeros que en respuesta a cambios ligeros en su entorno como temperatura, pH, luz, campo magnético o eléctrico, concentración iónica, moléculas biológicas etc, sufren cambios drásticos en sus propiedades. ⁽¹⁹⁾

En 1975, el grupo de Ringsdorf ⁽²⁰⁾ publicó un trabajo en el que sugiere un nuevo modelo de polímeros farmacológicamente activos obtenidos a partir de polímeros sintéticos. A finales de la década de los ochenta, Garnier *et al.* publican un artículo de revisión sobre los polímeros conductores funcionalizados, donde se ilustra como constituyen un nuevo paso hacia los materiales inteligentes. ⁽²¹⁾

Hoffman *et al.* publicaron en 1991 las características, respuestas y mecanismos de los polímeros e hidrogeles sensibles a estímulos y mencionan sus aplicaciones como biomateriales inteligentes. ⁽²²⁾

Aguilar *et al.* hacen referencia a los polímeros inteligentes y sus aplicaciones potenciales. Mencionan que los polímeros pueden clasificarse en función de su sensibilidad hacia el estímulo exterior. De este modo, si un polímero es sensible al campo eléctrico se denomina polímero electrosensible, si el polímero es sensible a la temperatura puede denominarse termosensible, etc. ⁽²³⁾

En la Tabla 1 se presenta una clasificación para polímeros inteligentes. ⁽²⁴⁾

Tabla 1. Clasificación de los polímeros inteligentes.

Polímeros	Estímulo	Respuesta
Polímeros termosensibles	Temperatura	Tensión/Volumen
Polímeros fotosensibles	Intensidad de luz	Tensión/Propiedad óptica
Polímeros químicamente activos	Químico	Cambio de volumen
Polímeros magnetoactivos	Campo magnético	Tensión/luz/color
Polímeros electrosensibles	Campo eléctrico	Tensión
Polímeros multi-sensibles	Más de uno	Tensión/Volumen

3.4.1 Clasificación atendiendo al estímulo ⁽²⁵⁾

Los polímeros sensibles a estímulos muestran cambios drásticos en sus propiedades frente a cambios ligeros en el ambiente, temperatura, luz, concentración salina o pH, entre otros. Este comportamiento puede ser utilizado por ejemplo en la preparación de sistemas inteligentes para liberación de fármacos, imitando en cierta forma, la respuesta de los seres vivos.

3.4.2 Polímeros con memoria de forma

Este tipo de polímeros responde a estímulos como calor, luz o agentes químicos cambiando su forma y su módulo elástico. Exhiben cambios radicales partiendo de una forma rígida hasta una flexible y elástica, regresando a su estado original sin ningún tipo de degradación del material.

Los polímeros con memoria de forma son de fácil manufactura y pueden ser una alternativa económica a las aleaciones metálicas, además de que suelen distinguirse por su baja densidad. La memoria de forma puede ser observada en diferentes clases de polímeros con variaciones considerables de composición química como: poliuretano, polinorborneno, copolímeros de polietileno, copolímeros de poliestireno, poliésteres, etc. Estos polímeros deben tenerse en consideración en aplicaciones tales como los aviones de geometría variable, estructuras desplegadas, dispositivos médicos o cualquier otra donde se requiera un efecto de memoria de forma o un cambio drástico en el módulo elástico, con un mínimo aporte energético. ⁽²⁶⁻²⁷⁾

3.4.2.1 Temperatura

Los polímeros son solubles en disolventes en un determinado rango de temperaturas, es decir, la estabilidad de las disoluciones de polímeros está limitada tanto a altas como a bajas temperaturas. A bajas temperaturas, la máxima a la que hay que calentar para que el polímero se disuelva se denomina temperatura crítica superior (UCST). Por el contrario, en la región de altas temperaturas, la mínima a la que hay que calentar para que no precipite se denomina temperatura crítica inferior (LCST). El hecho de que los polímeros precipiten de sus disoluciones tanto al calentar como al enfriar es lo que ha dado origen a su empleo como dispositivos inteligentes. En polímeros solubles en agua, el fenómeno de precipitación está causado por la competencia entre fuerzas opuestas que dependen de la temperatura. Por una parte, la solvatación de las cadenas poliméricas y la formación de puentes de hidrógeno entre el polímero y el agua favorecen su disolución. Por otra, las interacciones hidrofóbicas favorecen que el polímero se separe de la disolución.

En general, la incorporación de comonómeros hidrofílicos conduce a una LCST más alta, mientras que los comonómeros hidrofóbicos conducen a una LCST más baja.

Basados en este fenómeno se han investigado geles inteligentes termosensibles para aplicaciones en liberación de fármacos y procesos de separación de solutos.⁽²⁸⁾

M. Hruby *et al.*⁽²⁹⁾ desarrollaron un sistema termosensible para radioterapia local. En este sistema un radionúclido es encapsulado en un polímero termosensible y el sistema precipita a la temperatura corporal cuando se inyecta en un tejido donde se necesita un efecto terapéutico; el polímero termosensible está basado en copolímeros de N-isopropilmetacrilamida.

3.4.2.2 pH

Los polímeros sensibles al pH son polielectrolitos con grupos ácidos o básicos que aceptan o ceden protones en respuesta a cambios en el pH del medio. Los ácidos y bases débiles como los ácidos carboxílicos, el ácido fosfórico y las aminas respectivamente, muestran cambios en su estado de ionización bajo variaciones de pH. Esto conduce a un cambio conformacional del polímero soluble y a un cambio en el hinchamiento de los hidrogeles cuando los grupos ionizables están unidos a la estructura polimérica.⁽³⁰⁾

Los monómeros clásicos son el ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico y N,N-dimetilaminoetil metacrilato. También se han descrito polímeros que contienen derivados del ácido fosfórico.

Los polímeros sensibles al pH se emplean en varias aplicaciones biomédicas, siendo la aplicación más importante su uso en sistemas de liberación de fármacos y sensores de glucosa. El pH varía a lo largo del tracto gastrointestinal entre 2 (estómago) y 10 (colon), lo que ocasiona que los polímeros sensibles al pH sean ideales para la liberación de fármacos específicos del colon. La propuesta más común utiliza polímeros que resisten la degradación en medio ácido y libera un fármaco en medio alcalino, debido a la formación de la sal. Existen varios ejemplos de esta clase de polímero ya comercializado, por ejemplo Eudragit S 100[®] de Rhöm Pharma, basado en ácido metacrílico y metacrilato de metilo (Figura 3.11).^(31,32)



Figura 3.11 Eudragit S 100[®] de Rhöm Pharma. Imagen tomada del sitio web de Eudragit.com

3.4.2.3 Luz

Los polímeros que presentan cambios en sus propiedades en respuesta a un estímulo luminoso se conocen como polímeros fotosensibles. La luz incidente puede producir cambios en su viscosidad, solubilidad, pH, conductividad, etc. Esta clase de polímeros inteligentes encuentra aplicación en dispositivos fotoactivos, tales como fotosensores o dispositivos de almacenamiento de información o como equivalente molecular de fotoreceptores en sistemas biológicos. Muchas moléculas fotosensibles se transforman en otros isómeros bajo fotoexposición. Este es un proceso reversible denominado fotoisomerización, donde las moléculas pueden volver a su estado inicial térmica o fotoquímicamente. Durante esta isomerización, el cambio conformacional debería ser suficientemente grande para causar un cambio notable en sus propiedades.⁽³³⁾

3.5 Acido acrílico

El ácido acrílico es un monómero funcional y es el ácido carboxílico insaturado más simple de esta serie. Se polimeriza rápidamente y con facilidad si no está debidamente inhibido. La polimerización descontrolada es rápida y puede ser muy violenta, generando grandes cantidades de calor que aumentarían la presión. Este aumento de presión causa el escape de vapor caliente y de polímero que puede auto incendiarse. Se han causado explosiones por polimerización descontrolada de ácido acrílico.

Como la mayoría de los monómeros funcionales, es soluble en agua y se utiliza para incorporar centros hidrofílicos dentro de polímeros hidrofóbicos a fin de estabilizar las partículas y lograr adherencia y aceptación de pigmentos. Como posee sitios reactivos para la reticulación, modifica la superficie de las partículas del polímero en emulsión y/o dispersión.

Los polímeros de ácido acrílico son polímeros de alto peso molecular, se hinchan extensamente en agua debido a su naturaleza química. Los efectos del pH sobre estos polímeros son importantes, ya que a pH ácidos (pKa alrededor de 4.5) las cadenas poliméricas se encuentran protonadas dando como resultado una leve rigidez o endurecimiento de las cadenas debido a la repulsión de cargas electrostáticas y un menor grado de hinchamiento comparado con los sistemas poliméricos totalmente ionizados.

(34,35)

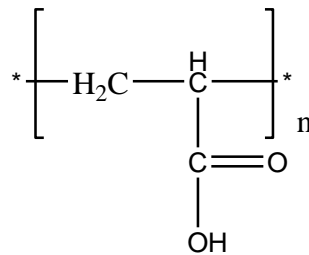


Figura 3.12 Poli (ácido acrílico).

Bajo condiciones más alcalinas los geles se encuentran sumamente hinchados y las cadenas se tornan bastante rígidas a causa de la repulsión electrostática de las cadenas aniónicas a lo largo del eje polimérico. (36)

Chen⁽³⁷⁾ y colaboradores realizaron un experimento en el cual injertaron ácido acrílico en fibras de polipropileno mediante el método de pre-irradiación oxidativa utilizando radiación gamma (⁶⁰Co). Se investigó el efecto de la concentración de AAc (% vol de soluciones acuosas), temperatura, tiempo de reacción y dosis sobre el grado de injerto.

posteriormente promovieron la apertura del anillo epóxico con sulfito de sodio, ácido sulfúrico y trietilamina, para su posterior aplicación como material adsorbente para la recuperación de cobalto, dicromatos y fenoles.⁽³⁹⁾

3.7 Suturas quirúrgicas

La utilización de los polímeros en aplicaciones biomédicas se inició casi tan pronto como se comenzaron a sintetizar estos materiales; prácticamente, cada nuevo polímero sintetizado se ensayaba en estudios quirúrgicos experimentales y muchos de ellos se convirtieron en hilos de sutura de la práctica clínica. A principios de los años 40 se registran las suturas de nylon. A mediados de la misma década, comenzaron a aparecer en revistas médicas de prestigio artículos de revisión sobre el uso en cirugía de polímeros tales como nylon, PMMA, poliésteres de dacrón y PVC.

En la actualidad, los polímeros continúan siendo claves en medicina. Se utilizan como prótesis permanentes en implantes de cadera, lentes intraoculares, válvulas y arterias cardíacas artificiales, reconstrucción dental y como reemplazo temporal del tejido conectivo o para ayudar a la reparación del tejido en suturas, placas para fracturas óseas y dispositivos para reparación de ligamentos y tendones.⁽⁴⁰⁻⁴²⁾

Las características de los materiales utilizados en la elaboración de cada uno de estos dispositivos dependen de cada aplicación. Así, en el caso de las prótesis permanentes, deben ser resistentes, estables y biocompatibles, es decir, deben presentar una respuesta apropiada en el paciente sin dar lugar a la inflamación tisular o “respuesta al cuerpo extraño”.

En el caso de los dispositivos de reemplazo temporal o ayuda en la reparación de tejidos, se eligen materiales que sean, además de biocompatibles, biodegradables, de forma que una vez el tejido se haya recuperado, el material sea absorbido o degradado en los fluidos corporales, evitando así la utilización de cirugías posteriores para retirarlo.⁽⁴³⁾

Según la definición de la Norma Oficial Mexicana (NOM-067-SSA1-1993) las suturas quirúrgicas son productos que se fabrican con hebras de materiales sintéticos absorbibles y no absorbibles, cintas purificadas de intestinos de animal, filamentos de seda, textiles, acero, etc., inertes, no antigénicos, apirogénicos y atóxicos.⁽⁴⁴⁾

Antes se podía decir que el material de sutura era toda clase de filamentos que bien solos o con aguja se utilizaban en el acto quirúrgico para hemostasia y/o unión de tejidos. Ahora existen diversos tipos de suturas mecánicas que realizan también funciones de hemostasia y/o unión de tejidos con grapas o espirales de metal (principalmente titanio).

Como todo el material quirúrgico, los hilos de sutura deben cumplir los requerimientos que indica la Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones sanitarias de las suturas quirúrgicas (NOM-067-SSA1-1993); deben suministrarse en envase estéril y ser apirógenas. En el envase deben figurar los datos que permitan identificar inequívocamente las características de la sutura, sus parámetros cuantitativos, el tipo y características de la aguja (si la llevase), la identificación del fabricante, lote y fecha de caducidad.

Las características que debe presentar la sutura ideal son las siguientes:

- No provocar reacción tisular, no ser tóxica ni alergénica
- Elevada fuerza tensil.
- Adecuada capacidad de deformación.
- Facilidad de manipulación.
- Anudado seguro.
- Mínima adherencia bacteriana.
- Mínimo traumatismo tisular.
- Características estables tras la esterilización.
- Bajo costo.
- Color fácilmente distinguible. ⁽⁴⁵⁾

3.7.1 Clasificación de los materiales de sutura

Se diferencian distintos tipos de suturas en función de su construcción, de su absorbilidad y en función de su composición como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de los materiales de sutura.

Construcción	Absorbilidad	Composición
Monofilamento	Absorbibles	Fibra natural
Multifilamento	No absorbibles	Sintética Metálica

3.7.1.1 Parámetros cualitativos de las suturas

Principalmente existen tres tipos de parámetros cualitativos que distinguen a los hilos de sutura. A estos parámetros se adiciona lo relacionado con el recubrimiento/impregnación de la sutura:

Por su Origen: Los materiales de sutura pueden ser sintéticos o naturales. Los materiales biológicos/naturales se hallan en desuso con la excepción de la seda. Los materiales sintéticos están variando conforme pasa el tiempo buscando aproximarse al material de sutura ideal. Empieza a ser habitual que el “principio activo” de las suturas sintéticas lo constituyan proporciones de diferentes compuestos o variaciones químicas de un compuesto anterior que presenta nuevas características físicas o distinto período de absorción.

Por su Absorción: Un material quirúrgico de sutura puede permanecer en el lugar de su emplazamiento indefinidamente (materiales no absorbibles) o desaparecer en un período más o menos largo (materiales absorbibles), de las características de esta absorción y del lugar y uso del material dependerá el uso de uno u otro tipo de hilo. Por ejemplo para proporcionar soporte permanente a una estructura se usa un hilo no absorbible. El equilibrio entre el tiempo de soporte de la sutura y el riesgo de reacción a cuerpo extraño es fundamental para la elección de un tipo u otro de sutura.

Los materiales absorbibles lo pueden ser por hidrólisis o por absorción enzimática; esta característica puede recomendar el uso de una sutura u otra según el medio en el que se vaya a aplicar. Por ejemplo ciertas suturas no están recomendadas para su uso en cirugía biliar o en vejiga urinaria pues a su contacto las sales biliares o la orina puede formar cálculos.

Por el número de hilos: Las suturas de un solo hilo (monofilamento) son las más cercanas al modelo de sutura ideal. Esto se debe, principalmente, a que las suturas multifilamento - sean trenzadas o torsionadas, presentan riesgo de provocar arrastre de elementos en los pequeños huecos entre las fibras del hilo. También se suele achacar a las suturas multifilamento un cierto “efecto sierra” al atravesar tejidos delicados. Las suturas trenzadas son preferidas por muchos cirujanos por su facilidad de manejo y su anudado cómodo.

Por el contrario las suturas monofilamento son más difíciles de manejar pues suelen presentar “memoria”, lo que las lleva a adoptar la forma que traían en el envase dificultando su manipulación. Se trata de suturas que presentan plasticidad ante cierta fuerza de tracción se estiran. Además, se debe ser cuidadoso con los cabos del anudado pues pueden quedar puntiagudos y lesionar tejidos adyacentes.

Recubrimiento / Impregnado: Los fabricantes de suturas utilizan cada vez con mayor frecuencia una sustancia o combinación de sustancias para recubrir toda la sutura o

impregnar los filamentos que la forman. Diversos estudios han demostrado que algunos microorganismos pueden adherirse y colonizar las membranas expuestas dejando el desarrollo de un lecho de infección. La adherencia microbiana puede ser asociada con infección y consiguiente rechazo de muchos biomateriales. Algunas bacterias pioneras pueden adherirse inicialmente a los biomateriales, pueden multiplicarse y causar infección o proveer una base para la co-agregación de microorganismos secundarios.

Este recubrimiento / impregnado puede realizarse con varias finalidades:

- Mejorar la manejabilidad; por ejemplo el Ethibond® usa polibutilato como lubricante.
- Facilitar el paso por los tejidos evitando el efecto sierra, por ejemplo con ceras, parafina o silicona.
- Disminuir capilaridad y la reacción tisular.
- Agregar agentes antibacterianos como el Triclosan en el Vicryl Plus®.

En cada material de sutura se combinan estas características de forma diferente. Existe una combinación que ya no está en uso como consecuencia de la aparición de la encefalopatía espongiiforme bovina (enfermedad de las vacas locas): las suturas biológicas absorbibles, como el catgut. Catgut Simple es el resultado del entrelazamiento conjunto de filamentos de colágeno purificado obtenido de los intestinos bovinos. El hilo natural simple es tratado con una solución de glicerol con el fin de alcanzar un carácter de monofilamento. Se absorbe mediante degradación enzimática. Las características de manipulación de un material de sutura están relacionadas con la flexibilidad así como con el coeficiente de fricción del mismo. La flexibilidad es un término subjetivo referente a la facilidad para doblar e inclinar la sutura. Los materiales más flexibles son los trenzados, las suturas de monofilamento resultan más difíciles de manipular (Figura 3.15). Por otro lado, el coeficiente de fricción de un material determina la facilidad con que el material puede atravesar el tejido y anudarse.^(46,47)

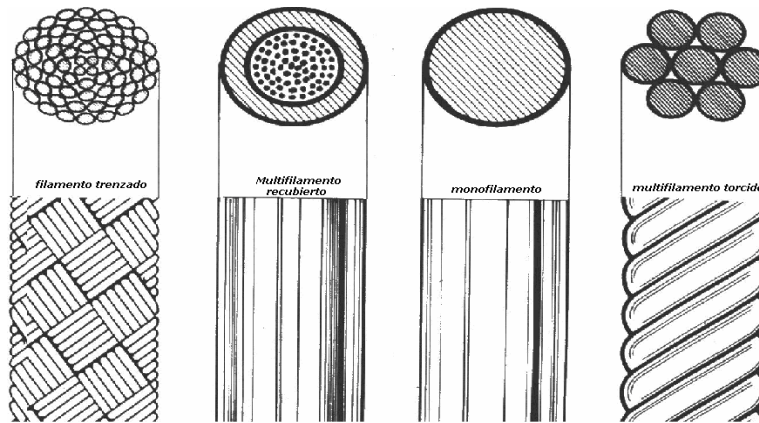


Figura 3.15 Tipos de sutura por el número y disposición de sus filamentos. ⁽⁴⁸⁾

Hoy en día se emplean una gran variedad de materiales de sutura. En la Tabla 3 se citan sus nombres comerciales y los polímeros a partir de los cuales se sintetizan. ⁽⁴⁸⁾

Tabla 3. Suturas quirúrgicas más utilizadas

POLÍMERO	NOMBRE COMERCIAL
Absorbibles	
Colágeno	Catgut, Softgut®
Colágeno reconstituido	Colágeno®
Poli(ácido glicólico)	Dexon, Safil®
Copolímero de PGA y PLA	Vycril, Panacryl®
Poli(p-dioxanona)	PDS, MonoPlus®
Copolímero de PGA y TMC	Maxon®
Copolímero de PGA y PCL	Monocryl®
Copolímero de PGA, PDO y TMC	Biosyn®
Copolímero de PGA, PCL y TMC	Monosyn®
Copolímero de PGA, PLA, PCL y TMC	Capros®
No absorbibles	
Seda	Seda quirúrgica, Silkam, VirginSilk®
Algodón	Algodón quirúrgico®
Lino	Linatrix®
Poliamidas (Nylon)	Dermalon, Ethilon, Surgilon, Nurolon, Supramid, Dafilon®
Poliésteres: poli(tereftalato de etileno)	Mersilene, Dragofil, Synthofil, Ethibond, PremiCron®
Poliésteres: poli(tereftalato de butileno)	Miralene®
Poliésteres: tetrametilen-éter	Mirafil®
Polibutiléster	Novafil®
	Prolene, Surgilene, Premilene®
Polipropileno	
Polietileno	Dermalene®
Acero Inoxidable	Surgisteel, Steelex®

3.7.2 Suturas según principio activo y propiedades ⁽⁴⁹⁾

A continuación se detallan las características de diversos materiales de sutura nombrándolos por su “principio activo”.

Seda: (Mersilk®, Softsilk®, VirginSilk®, Silkam®) Fibra natural trenzada/torsionada no absorbible. A pesar de ser considerada no absorbible la seda pierde toda su fuerza al cabo de un tiempo prolongado aunque continúe visible en el tejido. La seda es el estándar de comparación en lo que refiere a las cualidades de manejabilidad.

Como sutura multifilamento presenta capilaridad, lo que implica cierto riesgo de contaminación, presenta bordes de corte blandos. Es una sutura barata y fácil de conseguir.

Lino: (Linatrix®) Sutura de lino natural consistente en fibras de lino torsionadas, recubiertas de silicona y solución de polivinilo. Usada ampliamente hasta la década de 1990, aún se usa en cirugía digestiva y vascular.

Poli (ácido glicólico): (Dexon®, Safil®, SafilQuik® PGA®, PGA Rapid®): Sutura sintética, absorbible, trenzada, impregnada (Dexon®, que fue la primera sutura reabsorbible), o recubierta de poligliconato o estearato magnésico (Safil® y Safilquick®), estearato cálcico, éster de ácido graso de sacarosa y polilactocaprolactona (PGA®, PGA Rapid®). Fue una de las primeras suturas sintéticas reabsorbibles (por hidrólisis). Como sutura trenzada se maneja bien y se anuda con seguridad, comparada con los monofilamentos (aunque menos que la seda). Pierde fuerza con rapidez en presencia de orina y otras soluciones salinas (como la bilis). Puede transmitir infección en virtud de su capilaridad, pero se absorbe completamente y no dejará foco infeccioso.

Polyglytone 6211: (Caprosyn®) Compuesto de: glicólido, caprolactona, carbonato de trimetileno y lactida. Es una sutura sintética, absorbible y monofilamento. Conserve el 50-60% de la fuerza de anudado a los 5 días y un 20-30% a los 10 días. Se reabsorbe completamente a los 56 días. Debe evitarse el contacto con las soluciones salinas.

Poliamida (nylon): Nylon®Aragó (monofilamento), Dermalon® (monofilamento), Surgilon® (trenzado), Nurolon®, Monosoft® (monofilamento), Dafilon® (monofilamento); con recubrimiento de polietileno: Suprain®, Braunamid®, Vetafil®; con recubrimiento de poliamida6: Spramid® (Pseudomonofilar).

Es una sutura sintética no absorbible, y se presenta como monofilamento o trenzado. A pesar de considerarse no absorbible, el nylon se ve afectado por hidrólisis y pierde

aproximadamente del 15 % al 20% de su fuerza de tracción por año. El nylon trenzado pierde fuerza con más rapidez.

Polipropileno: (Surgilene®, Prolene®, Surgipro®, Premilene®, Polipropileno®Aragó) Sutura sintética, no absorbible y monofilamento. Se fabrica también en forma de malla, siendo una de las suturas menos reactivas. Especialmente no trombogénica, lo que facilita su uso como sutura cardiovascular. Por añadidura se considera localmente bacteriostática. Es una sutura fuerte y mantiene su fuerza durante años. Se le considera más “plástica” que “elástica”. La plasticidad implica que el polipropileno asumirá la nueva forma lo que beneficia la seguridad del anudado.



Figura 3.16 Hilo de sutura de polipropileno, marca Prolene®. Imagen tomada del sitio web de Ethicon.com

El polipropileno se ata con seguridad si el nudo se tensa lo suficiente, de modo que los componentes del nudo se elongan y transforman plásticamente. Los cabos del nudo son duros y puntiagudos por lo que pueden lesionar los tejidos adyacentes.

3.8 Radiación ionizante

La radiación ionizante consiste en partículas, incluidos los fotones, que causan la separación de electrones de átomos y moléculas. Pero algunos tipos de radiación de energía relativamente baja, como la luz ultravioleta, sólo puede originar ionización en determinadas circunstancias. Para distinguir estos tipos de radiación de la radiación que siempre causa ionización, se establece un límite energético inferior arbitrario para la radiación ionizante, que se suele situar en torno a 10 keV.

La radiación ionizante directa consta de partículas cargadas, que son los electrones energéticos (llamados a veces negatrones), los positrones, los protones, las partículas alfa, los mesones cargados, los muones y los iones pesados (átomos ionizados). Este tipo de radiación ionizante interactúa con la materia sobre todo mediante la fuerza de Coulomb, que les hace repeler o atraer electrones de átomos y moléculas en función de sus cargas.

La radiación ionizante indirecta es producida por partículas sin carga. Los tipos más comunes de radiación ionizante indirecta son los generados por fotones con energía superior a 10 keV (rayos X y rayos gamma) y todos los neutrones.⁽⁵⁰⁾

3.8.1 Partículas alfa (α)

Son átomos de helio doblemente ionizados, es decir que han perdido dos electrones. La emisión de este tipo de radiación ocurre en general en átomos de elementos muy pesados. El núcleo de estos átomos tiene bastantes más neutrones que protones. Al emitir una partícula alfa, el átomo cambia la composición de su núcleo y queda transformado en otro con dos protones y dos neutrones menos.

Si el núcleo del átomo de un elemento radiactivo emite una partícula alfa, se origina otro nuevo elemento cuya masa atómica ha disminuido en 4 unidades y su número atómico disminuye en 2 unidades.

3.8.2 Partículas beta (β)

Las partículas beta tienen una carga negativa y una masa muy pequeña, por ello reaccionan menos frecuentemente con la materia que las partículas alfa. Son frenadas por el aire, una lámina de aluminio o unos centímetros de agua. Este tipo de radiación se origina en un proceso de reorganización nuclear en que el núcleo emite un electrón, junto con una partícula no usual, casi sin masa denominada antineutrino que se lleva algo de la energía perdida por el núcleo.

Como la radiactividad alfa, la beta tiene lugar en átomos ricos en neutrones, suelen ser elementos producidos en reacciones nucleares naturales y más a menudo en las plantas de energía nuclear. Cuando un núcleo expulsa una partícula beta, un neutrón es transformado en un protón; así el núcleo aumenta en una unidad su número atómico y por tanto se transmuta en el elemento siguiente de la tabla periódica.

3.8.3 Emisión gamma (γ)

Las emisiones alfa y beta suelen ir asociadas con la emisión gamma. Es decir, las radiaciones gamma suelen tener su origen en el núcleo excitado generalmente tras emitir una partícula alfa o beta, el núcleo tiene todavía un exceso de energía, que es eliminado como ondas electromagnéticas de elevada frecuencia.

Los rayos gamma no poseen carga ni masa; por lo tanto la emisión de rayos gamma por parte de un núcleo no conlleva cambios en su estructura, interaccionan con la materia colisionando con las capas electrónicas de los átomos provocando la pérdida de una

determinada cantidad de energía radiante con lo cual pueden atravesar grandes distancias.

Su energía es variable, pero en general pueden atravesar cientos de metros en el aire, y son detenidas solamente por capas grandes de hormigón, plomo o agua.

El núcleo no cambia su número atómico ni el de neutrones, simplemente reduce su energía.⁽⁵¹⁾

3.9 Interacción de la radiación con la materia

Los fotones de los rayos X y gamma interactúan con la materia y causan ionización de tres maneras diferentes, las cuales se describen a continuación.

1.- Los fotones de energía más baja interactúan sobre todo mediante el efecto fotoeléctrico, por el que el fotón cede toda su energía a un electrón, que entonces abandona el átomo o molécula y el fotón desaparece.

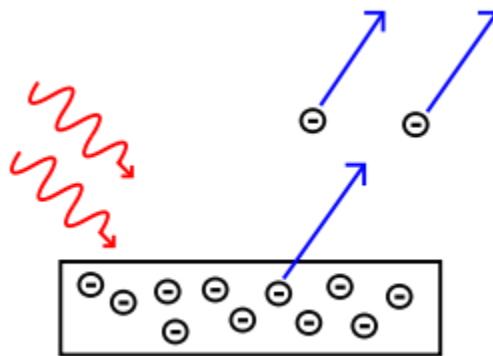


Figura 3.17 Efecto fotoeléctrico.

2.- Los fotones de energía intermedia interactúan fundamentalmente mediante el efecto Compton, en virtud del cual el fotón y un electrón colisionan esencialmente como partículas. 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 (menos la energía de unión del electrón al átomo o a la molécula).

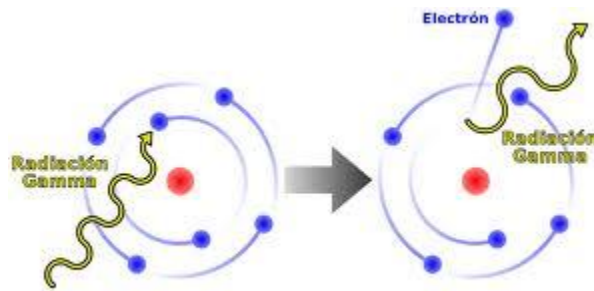


Figura 3.18 Efecto Compton.

3.- La producción de pares sólo es posible con fotones cuya energía sea superior a 1.02 MeV. (Sin embargo, cerca de 1.02 MeV, el efecto Compton predomina todavía. La producción de pares predomina con energías más altas.) El fotón desaparece, y en su lugar aparece una pareja electrón- positrón (este fenómeno sólo ocurre en la proximidad de un núcleo, por consideraciones de conservación del momento cinético y de la energía). La energía cinética total del par electrón-positrón es igual a la energía del fotón menos la suma de las energías de la masa residual de electrón y positrón (1,02 MeV). Estos electrones y positrones energéticos se comportan entonces como radiación ionizante directa. A medida que pierde energía cinética, un positrón puede llegar a encontrarse con un electrón, y las partículas se aniquilarán entre sí. Entonces se emiten dos fotones de 0,511 MeV (por lo general) desde el punto de aniquilación, a 180 grados uno de otro.⁽⁵²⁾

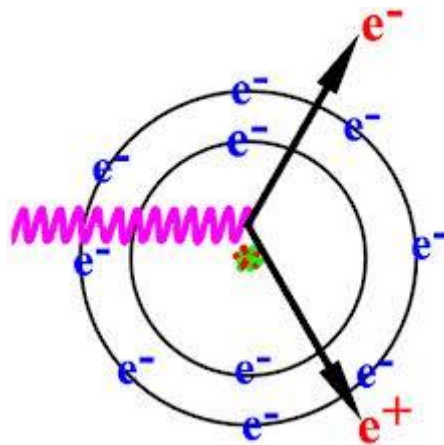


Figura 3.19 Producción de pares.

3.10 Fuentes radiactivas

Los núcleos pueden transformarse unos en otros, o pasar de un estado energético a otro, mediante la emisión de radiaciones. Se dice entonces que los núcleos son radiactivos; el

proceso que sufren se denomina decaimiento radiactivo o desintegración radiactiva. Esta transformación o decaimiento sucede de manera espontánea en cada núcleo, sin que pueda impedirse mediante ningún factor externo. Nótese, además, que cada decaimiento va acompañado por la emisión de al menos una radiación. La energía que se lleva cada radiación es perdida por el núcleo, siendo la fuerza nuclear el origen de esta energía y lo que da a las radiaciones sus dos características más útiles: poder penetrar materia y poder depositar su energía en ella.

No todos los núcleos de la naturaleza son radiactivos. El decaimiento nuclear sólo sucede cuando hay un exceso de masa-energía en el núcleo, la emisión le ayuda entonces a lograr una mayor estabilidad. Los decaimientos radiactivos de los diferentes núcleos se caracterizan por: el tipo de emisión, su energía y la rapidez de decaimiento.

3.10.1 Cobalto-60

En la segunda mitad del siglo pasado con la aplicación de isótopos radiactivos generados en las centrales nucleares, aparecen las primeras unidades de tratamiento que utilizan como fuente radiactiva el cobalto-60. Al disponer de una alta energía gamma, su poder de penetración es superior a las radiaciones alfa y beta.

La fuente radiactiva de cobalto-60 tiene vida media es de 5 años (tiempo que transcurre hasta que la actividad del isótopo disminuye a la mitad) lo que obliga a la reposición de la fuente cada determinado tiempo. La energía del cobalto-60 es de 1.25 MeV, es estable y no depende de la corriente eléctrica para suministrar la radiación.

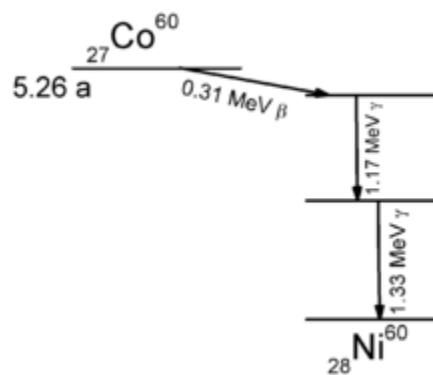


Figura 3.20 Decaimiento radiactivo del Co-60.

Las muestras o productos a irradiar en el Irradiador Gammabeam 651 PT pueden colocarse por tiempos predeterminados para alcanzar la dosis deseada, y pueden obtenerse dosis variables seleccionando el número de fuentes, sus posiciones o alturas respecto del piso o distancia respecto al centro de las mismas. ⁽⁵³⁾

3.11 Polimerización mediante radiación ionizante ⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾

3.11.1 Injerto por radiación

La irradiación de macromoléculas puede ocasionar la fisión homolítica y así formar radicales libres en el polímero. En esta técnica, no es esencial la presencia de un iniciador. Sin embargo el medio si es importante, por ejemplo si la irradiación es llevada a cabo en aire, los peróxidos se forman en el polímero. El tiempo de vida de los radicales depende de la naturaleza de la cadena principal del polímero. El proceso de injerto puede ocurrir en tres diferentes maneras.

3.11.2 Método directo

El método directo consiste en irradiar al polímero conjuntamente con el monómero para producir al copolímero por injerto. Es necesario que el polímero base sea entrecruzable, para obtener el copolímero de injerto y una cantidad residual de homopolímero; si el polímero es susceptible de degradarse al exponerse a la radiación, entonces se obtiene un copolímero de bloque. Esta es la técnica más simple e involucra una sola etapa. Una desventaja es el hecho de que se produce algo de homopolimerización, (se forman sitios activos tanto en el polímero base como en el monómero). Para optimizar la formación del injerto y disminuir la contaminación por presencia de homopolímero, puede adicionarse al monómero un inhibidor de radicales libres (iones tales como Fe^{+2} o Cu^{+2} en forma de sales, han sido usados exitosamente para el injerto directo de ácido acrílico en polietileno). La homopolimerización se promueve cuando el monómero está presente en exceso. Otros métodos efectivos, aun cuando de menor uso, son disminuir la concentración del monómero, o tenerlo en fase vapor. Este método es tal vez el más eficiente, debido a que los radicales libres son utilizados para iniciar las cadenas de injerto tan rápido como se producen.

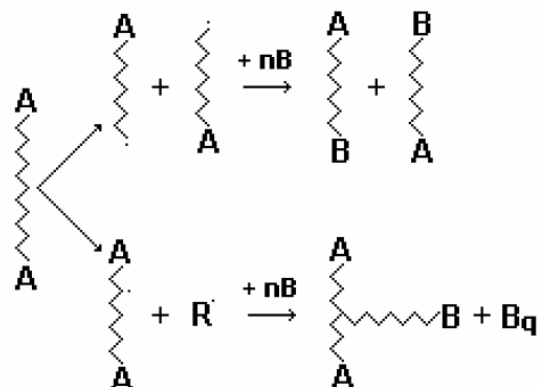


Figura 3.21 Mecanismo del método directo.

3.11.3 Método de pre-irradiación

El método de pre-irradiación consiste en irradiar primeramente al polímero en ausencia de oxígeno y se conserva a una temperatura menor a la de transición vítrea del polímero, para mantener activos a los radicales formados por la irradiación; posteriormente se pone en contacto con el monómero a injertar, los radicales libres atrapados en el sustrato polimérico reaccionan entonces con el monómero, formando el copolímero de injerto.

Una desventaja de este método es la posibilidad de causar cambios oxidativos indeseables en las propiedades del polímero original. Otro de los problemas principales del mismo es que, después de la irradiación sólo una porción de los radicales son atrapados, pero su eficiencia puede ser mejorada poniendo en contacto al polímero con el monómero inmediatamente después de la irradiación. Este método es técnicamente más difícil de realizar que el método directo, ya que se lleva a cabo en dos etapas, sin embargo se produce menos homopolimerización que en el método directo ya que se generan sitios activos únicamente sobre el esqueleto polimérico y no en el monómero.

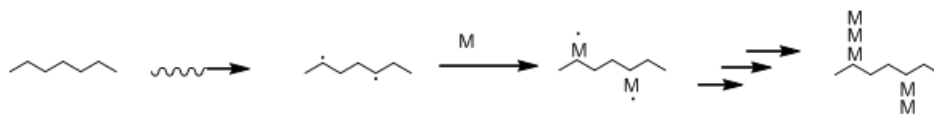


Figura 3.22 Mecanismo del método de pre irradiación.

3.11.4 Método de pre-irradiación oxidativa

El polímero base se irradia, en atmósfera normal (presencia de oxígeno), lo que lleva a la formación de peróxidos e hidroperóxidos sobre el esqueleto polimérico. Estas entidades reactivas pueden conservarse para combinarse posteriormente con el monómero. Para obtener el copolímero de injerto, es necesario hacer reaccionar al polímero base peroxidado con el monómero a injertar, a altas temperaturas.

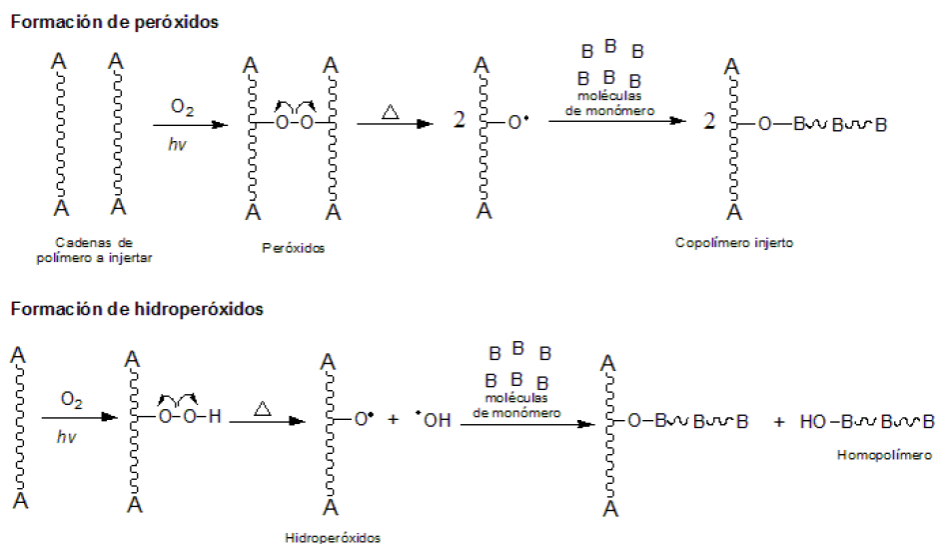


Figura 3.23 Mecanismo de pre-irradiación oxidativa.

Una desventaja de este método es la formación de radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción lo cual promueve la formación de homopolímero en el sistema de reacción.

3.12 Fenómenos importantes en la copolimerización por injerto ⁽⁵⁷⁾

Los fenómenos fisicoquímicos que se deben considerar en la copolimerización por injerto inducida por radiación ionizante, incluyen: la generación y preservación de radicales libres en el sustrato polimérico, los efectos del oxígeno en la generación de los radicales, la dependencia del porcentaje de injerto con la dosis de radiación, la importancia de la transferencia de cadena, la promoción del injerto cuando la etapa de terminación es impedida y la limitación del injerto causada por la lenta difusión del monómero en el sustrato polimérico. Todos estos fenómenos se discuten a continuación.

3.12.1 Atrapamiento de radicales libres

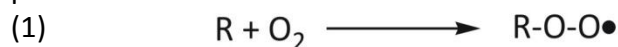
La eficiencia de los radicales en la iniciación del injerto depende del rendimiento de los radicales libres formados y atrapados en los polímeros, bajo diferentes condiciones de irradiación. En muchos casos la concentración de los radicales libres se incrementa a medida que aumenta la dosis, hasta alcanzar un valor máximo; así que existe una dosis óptima para cada sistema, monómero/polímero, misma que puede ser determinada sólo por experimentación.

En general, el tiempo de vida de los radicales atrapados es mayor a bajas temperaturas.

El oxígeno destruye los radicales y por lo tanto se pueden obtener rendimientos más altos si la irradiación es llevada a cabo en ausencia de oxígeno. La naturaleza y la presencia de los radicales libres en sistemas copolimerizados, han sido estudiados a través del uso de la Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).⁽⁵⁸⁾

3.12.2 Efecto del oxígeno en la generación de radicales

La irradiación de un polímero en presencia de oxígeno generalmente produce un polímero peroxidado.



Tales radicales peroxídicos pueden permanecer atrapados en el polímero. El tiempo que permanecen sin combinarse depende del estado físico del polímero, la temperatura, la razón de dosis y la dosis total de radiación aplicada. Un radical peroxídico puede desaparecer a través de la sustracción de un hidrógeno.



O los dos radicales pueden combinarse con pérdida de oxígeno.



Las reacciones (2) y (3) están en competencia una con otra. Cuando la sustracción predomina, el producto principal es un hidroperóxido, pero cuando la reacción que ocurre es la recombinación, el producto principal es un peróxido.⁽⁵⁹⁾

La reacción (2) requiere de una cierta energía de activación (altas temperaturas) y de hidrógenos terciarios lábiles en los polímeros. La reacción (3) predomina a bajas temperaturas y en polímeros lineales los cuales no contienen hidrógenos terciarios.

Bajo calentamiento suave, un hidroperóxido polimérico, ROOH, formará una ramificación injertada y una molécula de homopolímero iniciada por el radical OH.⁽⁶⁰⁾

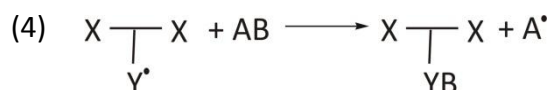
3.12.3 Efectos de la dosis de radiación

En los métodos de injerto, el número de ramas formadas y su longitud están directamente influenciadas por la dosis, la razón de dosis y el valor de G_R que es el número de radicales formados por 100 eV absorbidos, así como también se verán afectadas por la concentración del monómero, la temperatura de reacción y la viscosidad del medio de reacción.

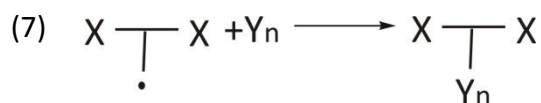
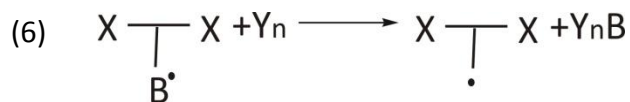
En la preparación de polímeros peroxidados para la iniciación del injerto, la concentración del peróxido polimérico se incrementará conforme aumente la dosis de radiación. A bajas dosis de radiación, la concentración de peróxidos incrementa linealmente con la dosis. A altas dosis de radiación, se produce un estado de equilibrio en el cual la rapidez de formación de peróxidos es igual que la rapidez de su desaparición. ^(61,62)

3.12.4 Efecto de la transferencia de cadena

Si el monómero o disolvente que se utilicen en la reacción de injerto tiene una constante de transferencia de cadena alta, el homopolímero adicional podrá producirse a través de la transferencia del monómero o disolvente hacia las cadenas injertadas, como se ilustra a continuación:



Donde AB es el monómero (distinto al monómero Y), disolvente o cualquier sustancia añadida la cual se transforma rápidamente. Las reacciones (4) y (5) tienden a disminuir la eficiencia de injerto. Sin embargo, si la transferencia de cadena ocurre principalmente a través del polímero, cada radical polimérico formará varias ramificaciones injertadas; con esta reacción disminuye la longitud de las ramificaciones, pero el rendimiento de injerto no cambia. En términos más generales cuando un monómero es polimerizado en presencia de un polímero, la transferencia de cadena al polímero tenderá a formar un copolímero por injerto de la siguiente manera:



Tal proceso puede incrementar la eficiencia de injerto considerablemente, especialmente si el polímero tiene una constante de transferencia de cadena alta con respecto al monómero. Esta transferencia al polímero puede ser favorecida en algunos sistemas al aumentar la temperatura de reacción.⁽⁶³⁾

3.12.5 Efecto gel

El *efecto gel* es un fenómeno que se presenta al aumentar la viscosidad del medio en las reacciones de polimerización por radicales libres. Para explicar este efecto, tomemos como referencia la gráfica siguiente, que muestra el desarrollo de la polimerización al transcurrir el tiempo.

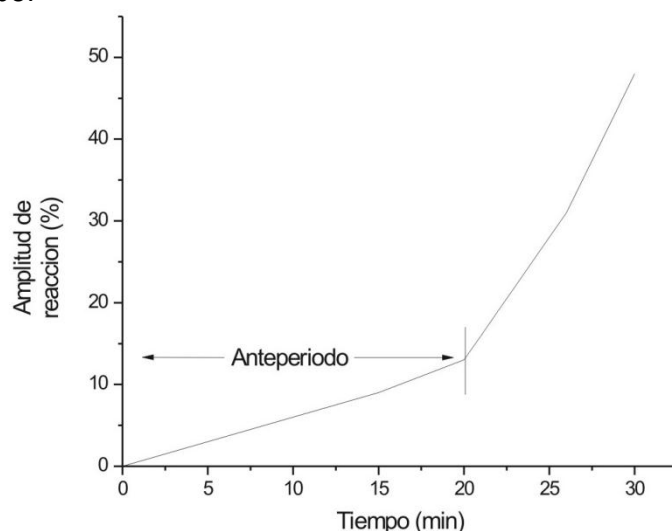


Figura 3.24 Desarrollo de la reacción de polimerización.

En la gráfica anterior podemos observar, que en el “anteperiodo”, la reacción de polimerización ocurre más lentamente, es decir para un tiempo de 20 minutos se tiene un 13% de conversión y posteriormente en un 20% ó 30% se presenta el efecto gel, en el cual la rapidez de polimerización aumenta mucho en un tiempo muy corto. Anteriormente para explicar este fenómeno se había pensado en un efecto de calor, que al ser producido por la misma reacción, y no eliminado, provocaba este incremento tan alto en la rapidez de polimerización; sin embargo, esta suposición fue descartada, al comprobar que este mismo efecto se seguía presentando bajo condiciones de reacción isotérmicas. También se encontró que el grado de polimerización de las macromoléculas formadas durante la fase de propagación aumentaba. Esto contradujo las experiencias anteriores, en las que se planteó que mientras más lentamente transcurría la polimerización, las cadenas de las macromoléculas serían mayores.⁽⁶⁴⁾

que el grado de injerto del estireno en películas de PVC a 20 °C, fue controlado por la velocidad de difusión del monómero en el interior de la película.

Cuando la temperatura de reacción incremento a 60 °C, la difusión del monómero en la película fue más rápida.

La situación que probablemente existe dentro de la película polimérica durante el proceso de difusión de un monómero se ilustra en la Fig 3.25, en la cual se compara a una película delgada (A) con una película gruesa (B).

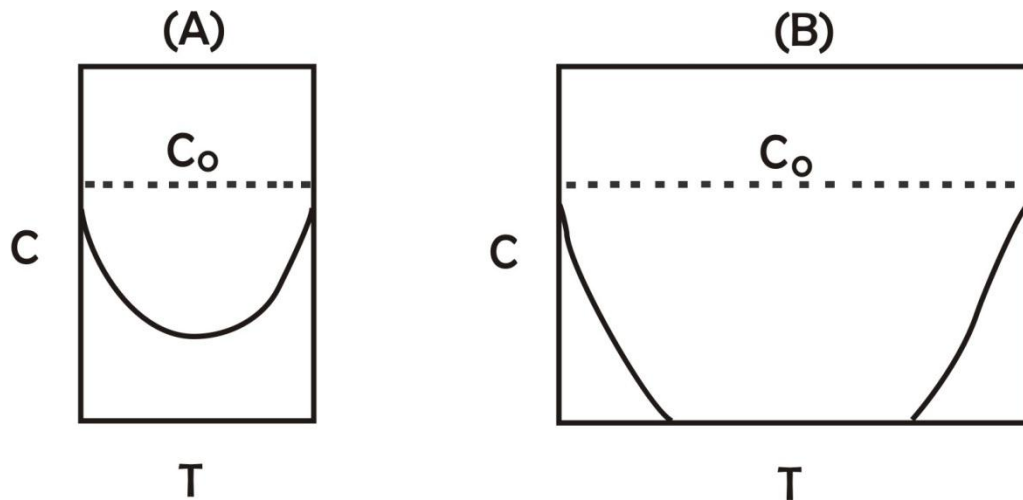


Figura 3.25 Comparación de las curvas correspondientes a la difusión del monómero en películas delgadas (A) y gruesas (B).

Considerando primero a la película (A), la línea continua muestra la concentración del monómero después de un porcentaje de injerto constante. La concentración del monómero no alcanza el nivel mínimo al centro de la película, pero es mucho más baja que en la superficie de la película. La línea discontinua indica la concentración de equilibrio C_0 , la cual podría ser la concentración uniforme alcanzada si la película fuera simplemente inmersa en el monómero, permitiendo la saturación con el monómero en ausencia de la reacción de injerto. En la película (B) el monómero reacciona y es consumido antes de que este pueda difundirse hacia el centro de la película. Bajo esas circunstancias, el monómero penetra a una cierta profundidad y todo el injerto tiene lugar a una distancia d de la superficie de la película.

Los factores que pueden causar difusión más lenta o una razón de injerto limitada son los siguientes:

- 1.- Baja constante de difusión intrínseca en la película del sólido polimérico.
- 2.- Baja temperatura, provocando disminución en la constante de difusión.

3.- Alta velocidad de injerto intrínseca.

4.- Alta razón de dosis, provocando un alto grado de injerto.

Los factores 3 y 4 provocan un consumo rápido de monómero dentro de la película de polímero, mientras que los factores 1 y 2 limitan la rapidez con la cual el monómero pueda introducirse en la película.

Por otro lado, las condiciones contrarias a las antes expuestas, pueden maximizar la velocidad de difusión del monómero dentro de la película y minimizar la proporción del consumo del monómero dentro de la película.⁽⁶⁷⁾

3.12.8 Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura de reacción en la cinética de copolimerización por injerto es extremadamente importante. Un cambio en la temperatura afectará fuertemente las características de los sistemas de injerto. Por ejemplo, el efecto gel es disminuido al aumentar la temperatura, provocando una reducción de la viscosidad inicial del medio de reacción. La rapidez de formación de injerto aumenta con el incremento de temperatura debido a que se facilita la descomposición de los peróxidos e hidroperóxidos formados (en el caso del método de pre-irradiación oxidativa).

La transferencia de cadena se incrementa al elevar la temperatura, esta reacción generalmente requiere de una alta energía de activación y consecuentemente puede provocar un incremento en la longitud de las ramificaciones, ya sea en la etapa de transferencia o en la de propagación.⁽⁶⁸⁾

3.13 Técnicas de caracterización

3.13.1 Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR)

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende entre la zona del visible y la de las microondas. La sección de mayor utilidad práctica de la extensa región IR es la que se extiende entre 4000 y 650 cm^{-1} , denominada región infrarroja media.

La utilización de la región IR lejana, entre 650 y 200 cm^{-1} , se ha ampliado considerablemente en los últimos años, sobre todo para el estudio de compuestos órgano-metálicos o inorgánicos (átomos pesados, enlaces débiles). La región IR cercana, entre 12500 y 4000 cm^{-1} , accesible a la óptica de cuarzo, donde se presentan las bandas armónicas, ha sido utilizada para determinaciones cuantitativas.

Aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopia IR en la determinación estructural.⁽⁶⁹⁾



Figura 3.26 Equipo Perkin Elmer. Imagen tomada de *manual Spectrum 100 and 400 Series. Perkin Elmer Instruments.*

3.13.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros. Por esta razón, el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales.

En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de fusión T_m ; se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado. Cualquier reacción polimérica acompañada por un cambio entálpico puede ser seguida por DSC. Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de polimerizaciones, especialmente en sistemas basados en resinas epoxi y monómeros acrílicos. La reacción de formación del polímero tiene lugar con desprendimiento de calor de polimerización. La velocidad con que se desprende este calor está relacionada con el desarrollo de la reacción, lo que permite el estudio de la cinética de polimerización.

La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en dos pocillos idénticos que se calientan mediante resistencias independientes.

Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor), se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

Un calorímetro diferencial de barrido convencional consta de un horno calorimétrico, un sistema de gas de purga y un procesador para el control del instrumento y la adquisición de datos.

Existen dos tipos de métodos para obtener datos en DSC: 1) DSC de potencia compensada y 2) DSC de flujo de calor. En el primero, la muestra y el material de referencia se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente.

En el segundo, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente.

En la Figura 3.27 se muestra un esquema de un aparato de DSC. Ambas celdas que contienen la muestra y la referencia, están equipadas con un sensor para la medida de su temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas células a una temperatura programada T_p . Las temperaturas instantáneas de cada célula (T_m y T_R) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_p . El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada célula y la temperatura programada. ⁽⁷⁰⁻⁷²⁾

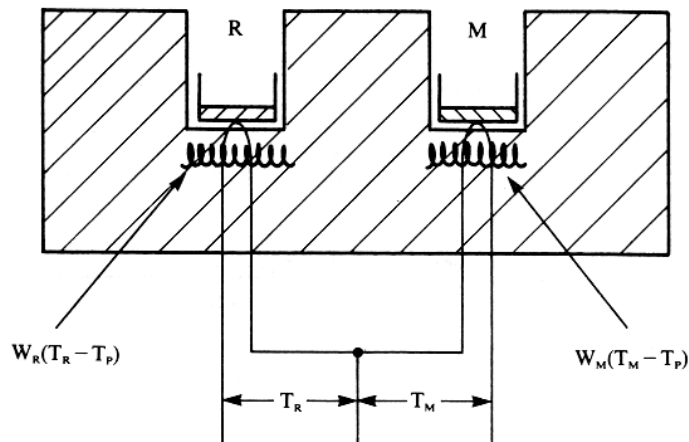


Figura 3.27 Esquema de un aparato de DSC. Figura tomada de: Albella, J. "Introducción a la ciencia demateriales". C.S.I.C., 1993.

3.13.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. En la Figura 3.28 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional, b) diferencial.

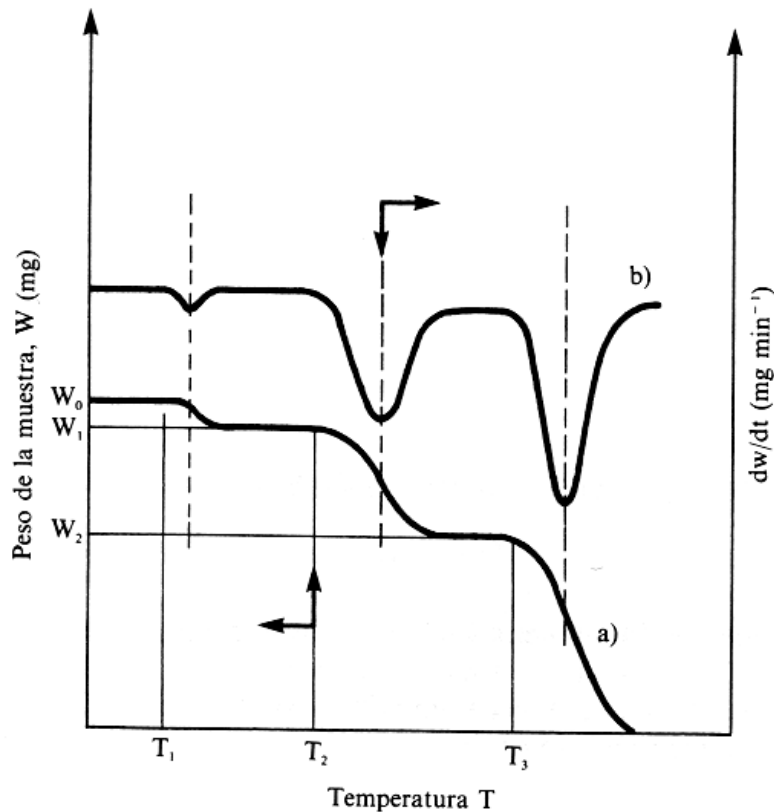


Figura 3.28 Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo). Figura tomada de: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002).

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: i) una balanza analítica sensible; ii) un horno; iii) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y iv) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento.



Figura 3.29 Equipo de TGA. Imágenes tomadas de manual de DSC-7 de Perkin-Elmer

Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. Quizás, entre las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentre el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los modelos de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos, pueden ser utilizados con finalidades de identificación. ⁽⁷³⁾

3.13.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM – EDS)

La técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) es de gran utilidad para observar las características en cuanto a morfología superficial en las muestras que se analizan. El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, logrando proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. ⁽⁷⁴⁾

Cuando un haz de electrones interactúa con un material determinado, este puede transmitir los electrones que inciden en él, reflejarlos, absorberlos, emitir electrones secundarios, producir calor, fotones, o rayos X.

Los electrones que atraviesan la muestra sin ser afectados se denominan electrones primarios.

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz fijo de electrones y en la formación de la imagen se aprovechan los electrones primarios, por esta razón solo es posible obtener imágenes de muestras lo suficientemente delgadas como para transmitir entre el 50% y 90% de los electrones que inciden en ella.

Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra que es recubrirla de una pequeña capa de un metal conductor como el Au.

El haz de e^- se puede concentrar en una zona diminuta ($\sim 20 \text{ \AA}$) que puede barrer la superficie de la muestra al ser deflectado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima de la muestra y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra. ⁽⁷⁵⁾

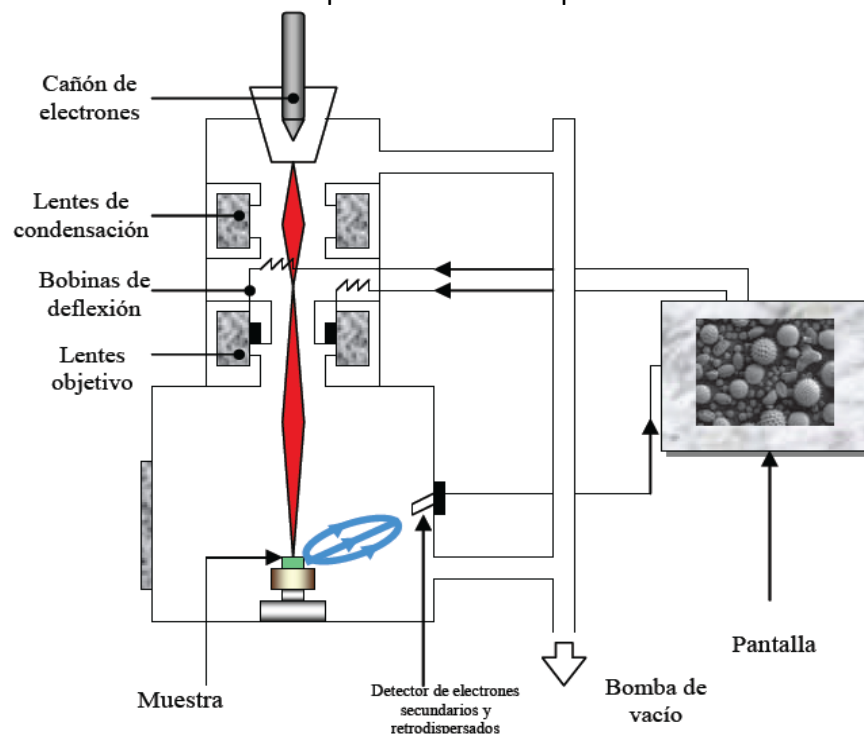


Figura 3.30 Representación general del microscopio electrónico de barrido. Imagen tomada de Smith F. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los materiales. 3ª ed. Mc Graw-Hill. España.

El microscopio electrónico de barrido, está constituido por los siguientes elementos básicos:

-Una fuente de electrones que proporciona la iluminación. Consta normalmente de un filamento de W el cual es calentado, y los electrones son acelerados mediante un campo de 30 kV

-Sistema óptico de iluminación que consta de dos lentes magnéticas. Su función es focalizar lo máximo posible la fuente de electrones.

Un juego de tornillos que permite que la radiación sea movida sobre la superficie de la muestra.

-Un porta muestras y lentes objetivo. La resolución obtenida por el microscopio depende de las propiedades de estas lentes y su distancia a la muestra.

-Un sistema de detección.



Figura 3.31 Microscopio Electrónico de Barrido.

Aplicaciones:

- Caracterización morfológica y analítica de materiales
- Estudio de superficies
- Procesos de difusión
- Segregación
- Análisis de fallos

- Control de calidad
- Irregularidades de piezas fabricadas en cadena ⁽⁷⁶⁾

Con este análisis se busca estudiar los cambios en la morfología superficial de los hilos de polipropileno cuando se injertan tanto con ácido acrílico como con metacrilato de glicidilo. Adicionalmente con el análisis químico elemental en la superficie se pretende conocer en forma semicuantitativa la composición química elemental.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

En el presente trabajo se prepararon copolímeros de injerto de los sistemas PP-g-AAc y PP-g-GMA. Para tal efecto se empleó radiación ionizante gamma como iniciador de la reacción y se utilizó el método de pre-irradiación oxidativa.

4.1 Materiales y reactivos

El polímero usado fue polipropileno de la marca Prolene® (producido por Ethicon); compuesto de un esteroisómero isotáctico de polipropileno.

El Prolene es una sutura quirúrgica sintética, no reabsorbible. Sus ventajas son una alta fuerza de tensión, una mínima reacción tisular y permite una retirada fácil de los tejidos.

Se usaron segmentos de aproximadamente 15 cm de longitud.

Los monómeros utilizados fueron:

- AAC. (Ácido acrílico) Aldrich
- GMA (Metacrilato de glicidilo) Aldrich

Solventes:

- Metanol Baker
- Agua destilada

Buffers:

- Sal del ácido bórico Baker
- Ácido cítrico Baker
- Ortofosfato trisódico Aldrich

4.2 Destilación de los monómeros

Ambos monómeros fueron purificados mediante destilación a presión reducida, esto con el propósito de eliminar las impurezas e inhibidor antes de ser empleados en la síntesis, además de emplear bajas temperaturas para evitar la polimerización debido al aumento de temperatura. El inhibidor presente en los monómeros es monometil éter hidroquinona (180-200 ppm) y 100 ppm en el metacrilato de glicidilo.

4.3 Preparación de los hilos de sutura para irradiación

1. Se cortaron segmentos de hilo de sutura de aproximadamente 15 cm de longitud
2. El hilo se pesa y el peso registrado es el peso inicial de la muestra.
3. Posteriormente se colocaron los hilos dentro de un tubo de ensayo para elaborar una ampolla

4.4 Irradiación de los hilos

Las ampollitas obtenidas se mandan a irradiar en atmósfera de aire, a una dosis variable e intensidad de dosis de 13.7 kGy/h. La fuente de irradiación que se empleó fue el ^{60}Co Gammabeam 651-PT, Nordion International Inc, Figura 4.1.

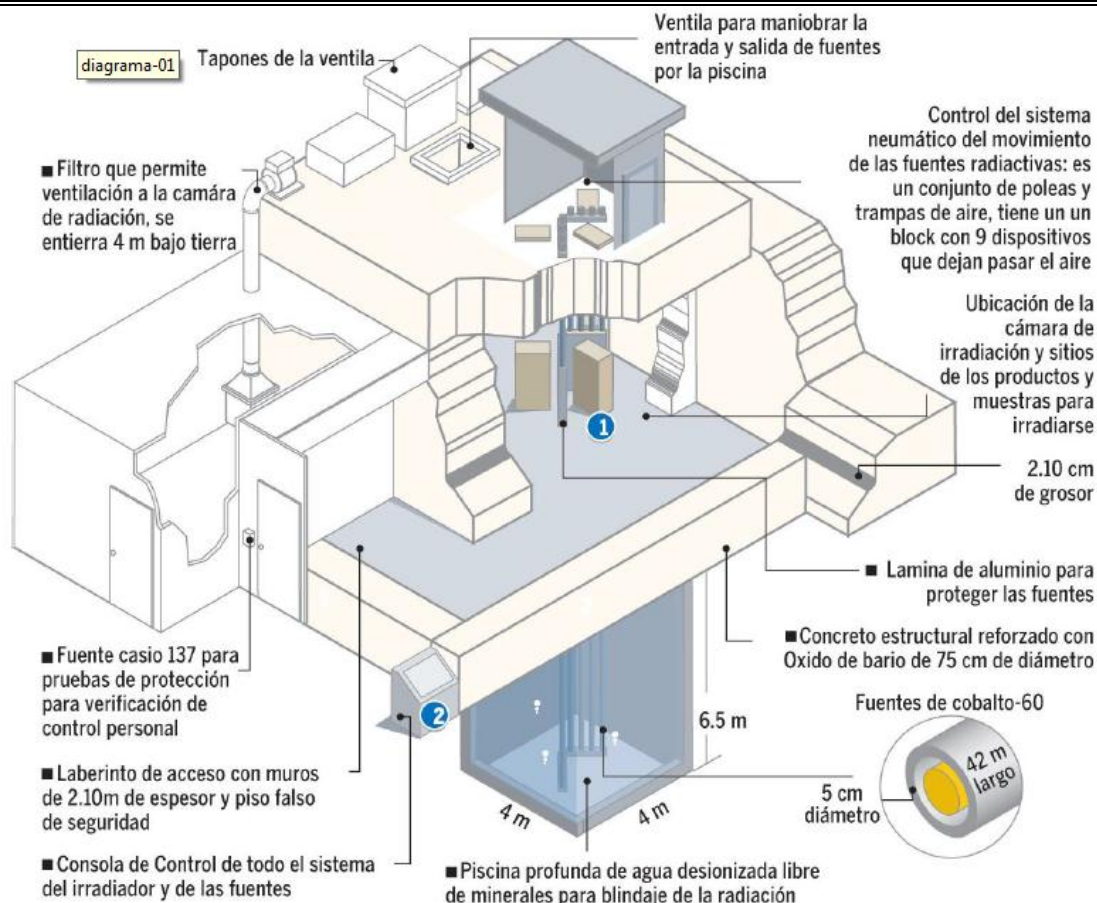


Figura 4.1 Esquema de las partes que componen al Irradiador Gammabeam 651 PT ^{60}Co (cortesía de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica ICN-UNAM).

Una vez que se ha irradiado la ampollita que contiene el hilo de sutura, se adicionan aproximadamente 7 ml de una solución de ácido acrílico o metacrilato de glicidilo según corresponda; de manera que el hilo quede totalmente cubierto por la solución.

Posteriormente se elimina el O_2 de la ampollita mediante burbujeo con Ar durante 20 minutos, aproximadamente, ésto con el fin de obtener un sistema inerte dentro de la misma.

Se procede a sellar la ampollita y se coloca en un baño María a temperatura y tiempo determinados, para llevar a cabo la reacción de copolimerización.

El diagrama general del proceso se puede ver con detalle en la Figura 4.2.

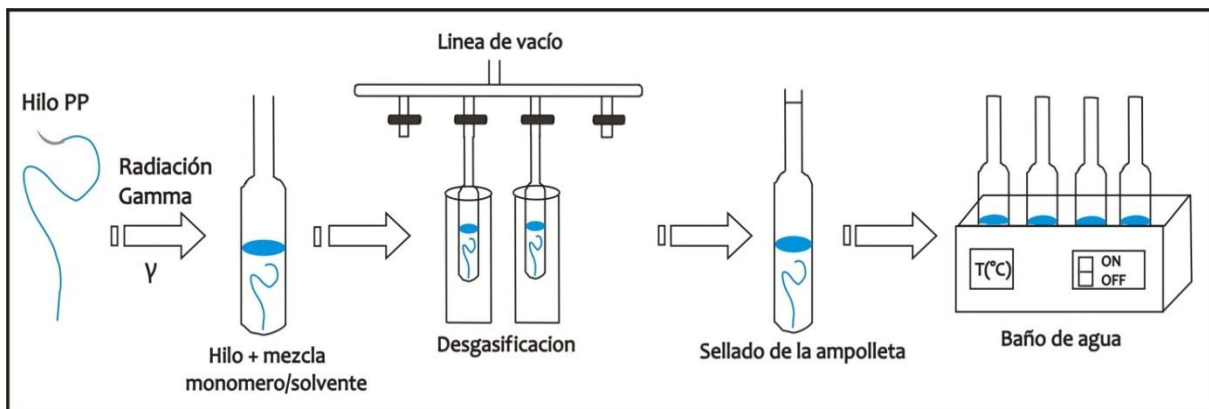


Figura 4.2 Procedimiento experimental del método de pre irradiación oxidativa.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se procede a abrir la ampollita para extraer el hilo. El homopolímero que permanece en el hilo se elimina mediante agitación constante con agua durante 5 horas, cambiando el agua cada hora.

El hilo es secado en una estufa a vacío y se registra su peso hasta obtener un valor constante, el cual será el peso final.

Finalmente se calcula el porcentaje de injerto mediante la ecuación 1:

$$\% \text{ de Injerto} = \left(\frac{W_f - W_i}{W_i} \right) \times 100 \text{ ----- (1)}$$

Dónde:

W_i = Peso inicial del hilo (g)

W_f = Peso final del hilo (g)

4.5 Determinación de hinchamiento límite

4.5.1 Determinación de hinchamiento límite en injertos de AAC en PP

El estudio de hinchamiento se realizó pesando previamente el hilo injertado (completamente seco) que será el peso inicial W_1 , posteriormente los hilos se sumergen en agua destilada a 25 °C, se mantienen sumergidos por periodos de tiempo variados; es decir, inicialmente se retiran del agua después de 2 minutos, se elimina el exceso de agua y se pesan W_2 , este procedimiento se repite variando el intervalo de tiempo hasta 2 horas.

Cabe mencionar que se utilizaron hilos con distintos porcentajes de injerto, con la finalidad de apreciar como varía el hinchamiento en función del porcentaje de injerto. Finalmente se calcula el porcentaje de hinchamiento con la ecuación (2)

$$\% \text{ de Hinchamiento} = \left(\frac{W_2 - W_1}{W_1} \right) \times 100 \text{-----} (2)$$

El tiempo de hinchamiento límite representa el punto en el cual el porcentaje de hinchamiento es constante.

4.5.2 Determinación de hinchamiento límite en injertos de GMA en PP

Para obtener el hinchamiento límite de los hilos injertados con GMA se utilizó dimetilformamida como disolvente; la metodología a seguir es la misma que en el caso de los injertos de ácido acrílico. Previo a realizar la prueba, los hilos deben estar perfectamente secos y se pesan; posteriormente se sumergen en un recipiente con DMF a una temperatura de 25 °C. Después de dos minutos se retiran los hilos del disolvente y se elimina el exceso de DMF para finalmente ser pesados. Este procedimiento se repite en intervalos de tiempo variados. El porcentaje de hinchamiento se calcula con la ecuación 2.

4.6 Determinación de pH crítico

4.6.1 Determinación de pH crítico en injertos de AAc en PP

Para realizar esta prueba se utilizan soluciones buffer con intervalos de pH que varían desde 2 a 12 ya que en dicho intervalo se espera encontrar el pH crítico.

Para dicho propósito se prepararon soluciones amortiguadoras, mezclando las sales del ácido bórico (0.2 M) con ácido cítrico (0.05M). Además se prepara otra solución de ortofosfato trisódico dodecahidratado (0.1 M).

Finalmente las soluciones amortiguadoras se obtienen mezclando distintas proporciones de las soluciones preparadas previamente, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Preparación de las soluciones amortiguadoras.

pH	Soln de los 2 ácidos (mL)	Ortofosfatotrisódico (mL)	pH medido
2	195	5	1.95
3	176	24	3.01
4	155	45	3.96
5	134	66	5.03
6	118	82	6.01
7	99	101	7.01
8	85	115	8
9	69	131	8.99
10	54	146	10
11	44	156	11
12	17	183	11.91

4.7 Caracterización del polímero injertado

4.7.1 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA)

Este análisis se realizó en un equipo TGAQ50, TA Instruments.

Es necesario pesar aproximadamente 10 mg de muestra y se coloca en una charola de platino; posteriormente dicha charola es colocada en el equipo. Las mediciones se llevaron a cabo en una atmosfera de nitrógeno a una razón de calentamiento de 10°C/min, en un intervalo de 25-600°C. La finalidad de usar esta técnica es obtener información sobre la estabilidad térmica tanto de los injertos como del polipropileno.

4.7.2 Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido se realizó en un equipo DSC 2012 TA Differential Scanning Calorimetry, equipado con charolas de aluminio. Las muestras y la referencia fueron analizadas en atmosfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un intervalo de 25-250°C. Dicha caracterización se realizó con el objetivo de obtener el punto de fusión (T_m) de las muestras, además de la temperatura de transición vítrea (T_g) de las mismas.

4.7.3 Caracterización por FTIR

Este análisis se realizó para identificar los grupos funcionales presentes en el material; para ello se utilizó un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100 equipado con una celda de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante.

Las muestras son colocadas en la celda de ATR y se realiza presión sobre ellas con la punta de diamante. Se hace un barrido en el intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} para obtener información sobre los posibles grupos funcionales característicos de cada monómero, que al final del proceso deben estar injertados en la superficie del hilo.

4.7.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM – EDS)

Esta técnica es utilizada para obtener información sobre la morfología de la superficie de las películas delgadas, así como para realizar un análisis químico de las mismas. En el presente trabajo se utilizó un microscopio de barrido de la marca JEOL JSM-6510 LV.

Capítulo 5

Discusión de resultados

Se estudiaron distintas variables (tiempo de reacción, concentración de monómero, dosis y temperatura) necesarias para la obtención del copolímero de injerto de PP con AAc y GMA. A continuación se describen y discuten los resultados obtenidos para cada variable.

5.1 Síntesis de injertos de AAc sobre PP

La copolimerización por injerto se llevó a cabo por el método de pre-irradiación oxidativa. Las condiciones de reacción empleadas en la síntesis de este sistema se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de reacción empleadas para la síntesis de los copolímeros de injerto.

Variable	Valor
Razón de dosis	13 kGy/h
Dosis	5-50 kGy
Tiempo	30-180 min
Temperatura	40-70°C
Concentración	20-50% (v/v)

En la Figura 5.1 se muestra un esquema de la obtención del injerto de AAc en PP mediante el método de pre-irradiación oxidativa. Se eligió este método debido a que al no utilizar ningún iniciador químico o catalizador se obtiene un producto con alto grado de pureza.

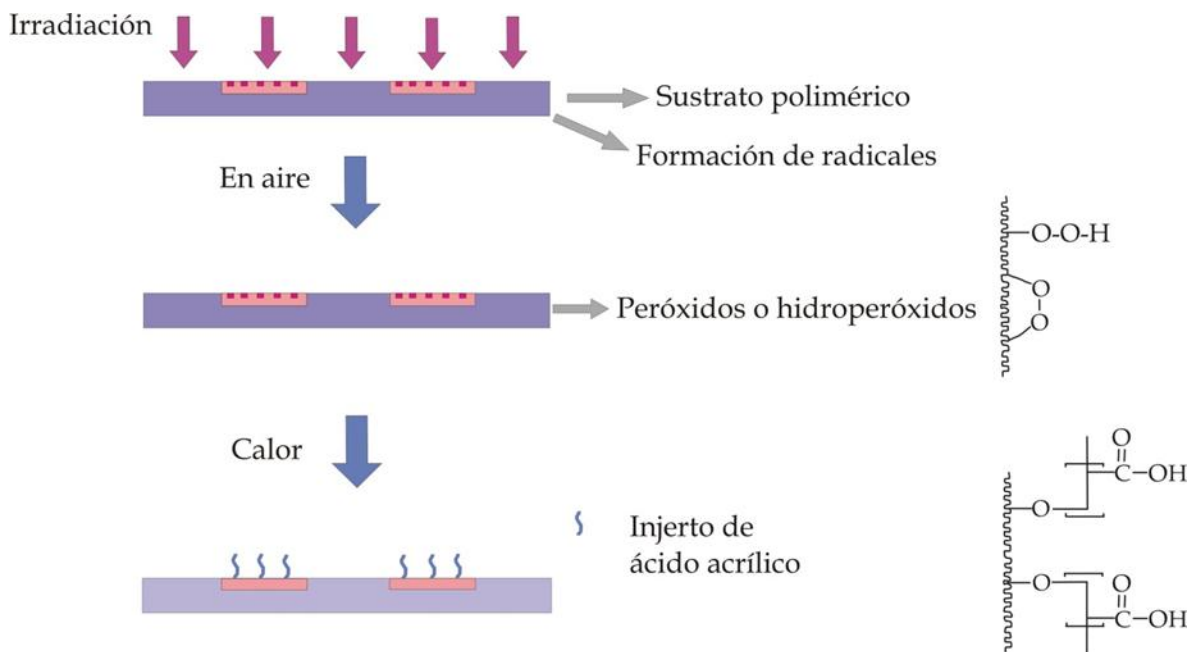


Figura 5.1 Esquema de la obtención del injerto PP-g-AAc por el método de pre-irradiación oxidativa.

Cuando se hace incidir radiación gamma en presencia de oxígeno en el polipropileno se produce un rompimiento homolítico, dando como resultado la formación de un radical secundario **(1)**. Este radical se combina con el oxígeno **(2)** para formar un enlace C-O y de esta manera se llega a la obtención del radical alquilperoxi **(3)**. Dicho radical puede recombinarse de distintas maneras, una de ellas es que reaccione con otro radical alquilperoxi para obtener el radical dialquilperoxi **(4)**. La otra manera es que se combine con el radical hidrogeno para formar un hidroperóxido **(5)**. Ambas especies formadas son clave para llevar a cabo la reacción de polimerización.

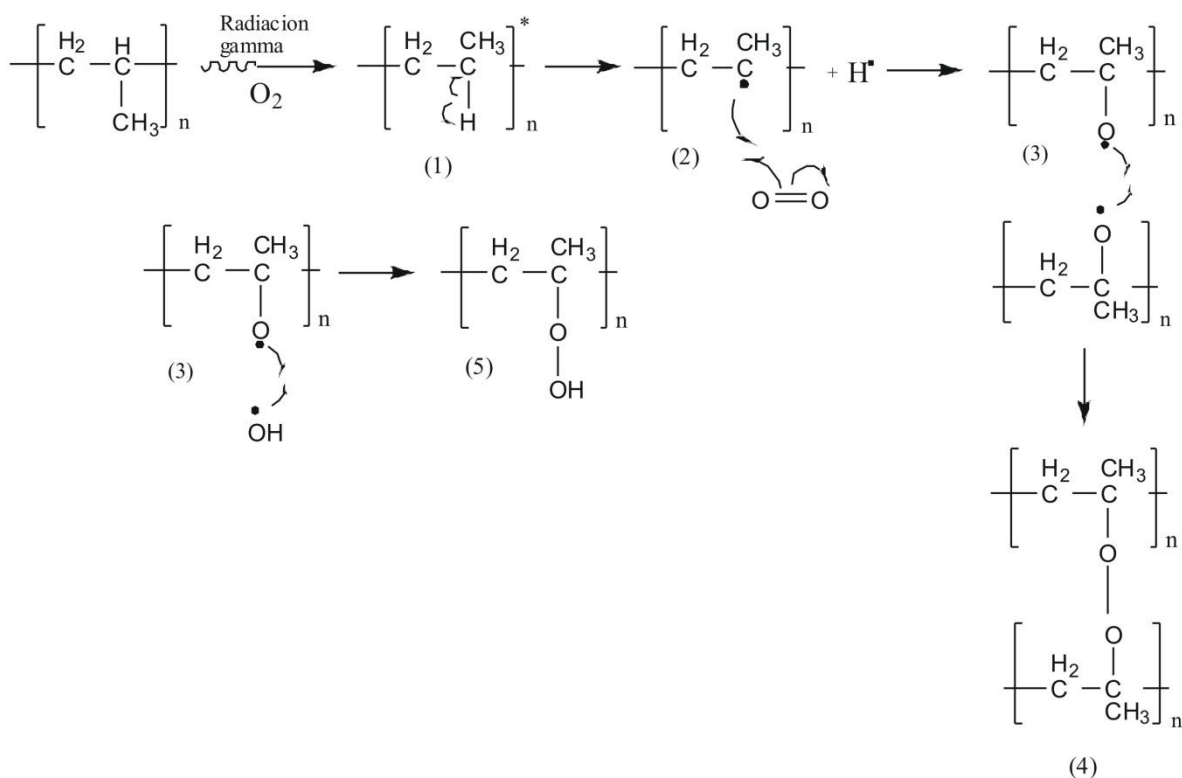


Figura 5.2 Mecanismo de la formación de peróxidos e hidropéroxidos en el polipropileno.

La siguiente etapa en la polimerización es la iniciación; al suministrar calor al sistema las especies formadas previamente (**4 y 5**) sufrirán una disociación térmica para formar un radical alcoxi (**6**) y un radical hidroxilo (**9**) como se aprecia en la Figura 5.3.

El radical alcoxi, al ser una especie química muy inestable, reacciona con el átomo de carbono primario de la parte vinílica del ácido acrílico (**7**), lo que da como resultado que el electrón desapareado se ubique en el carbono alfa al grupo carbonilo (**8**).

Por su parte el radical hidroxilo reacciona de la misma manera con la parte vinílica del monómero de ácido acrílico, lo que lleva a la formación de un enlace O-C y origina un radical secundario (**10**).

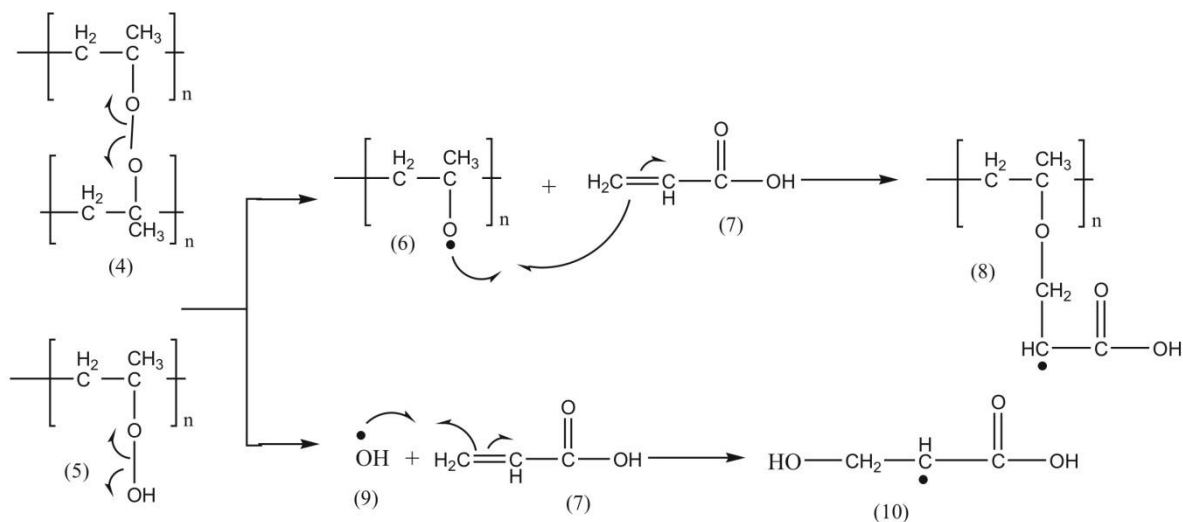


Figura 5.3 Mecanismo de iniciación de la polimerización de AAc sobre polipropileno.

Lo que ocurre a continuación en el proceso de polimerización es la etapa de propagación de las cadenas (Figura 5.4). Esto se lleva a cabo cuando los radicales secundarios previamente formados (**8 y 10**) reaccionan con otras moléculas de monómero para continuar formando radicales secundarios (**11**) hasta que se presente algún proceso de terminación de cadena. De igual manera, la especie formada por la reacción del radical hidroxilo con una molécula de monómero continuará reaccionando con más moléculas de ácido acrílico; a esta reacción se le conoce como homopolimerización (**13**).

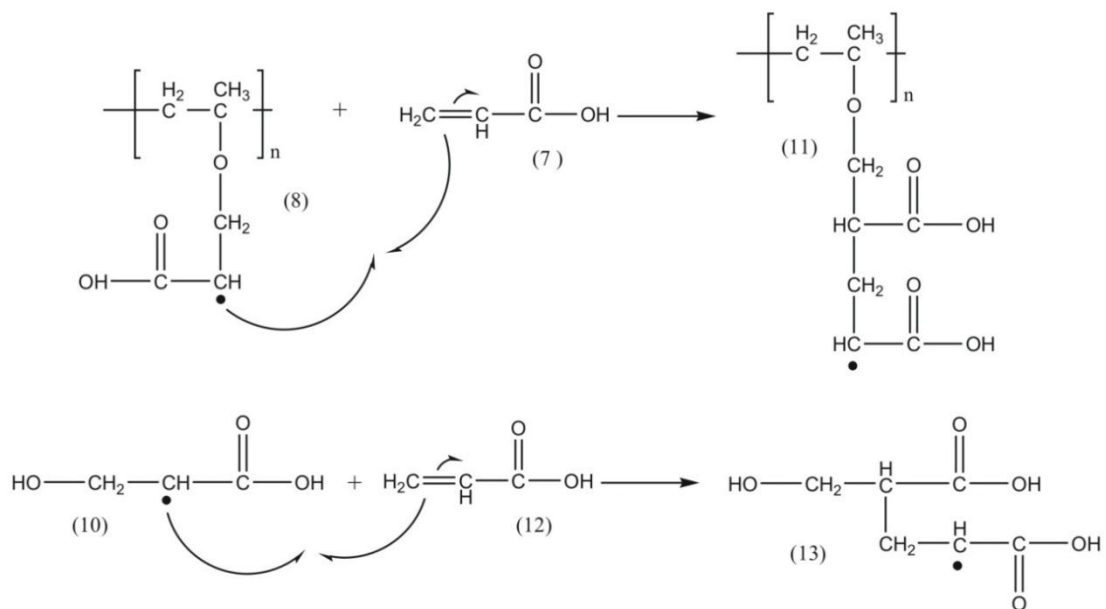


Figura 5.4 Mecanismo de propagación de la polimerización de AAc sobre polipropileno.

Finalmente se llega a la etapa de terminación de la polimerización la cual puede llevarse a cabo principalmente por dos formas. La primera de ellas es la terminación por combinación (Figura 5.5). En este proceso lo que ocurre es que el macro radical formado en la etapa previa se encuentra con otro macro radical y se unen covalentemente para formar un enlace C-C **(14)**.

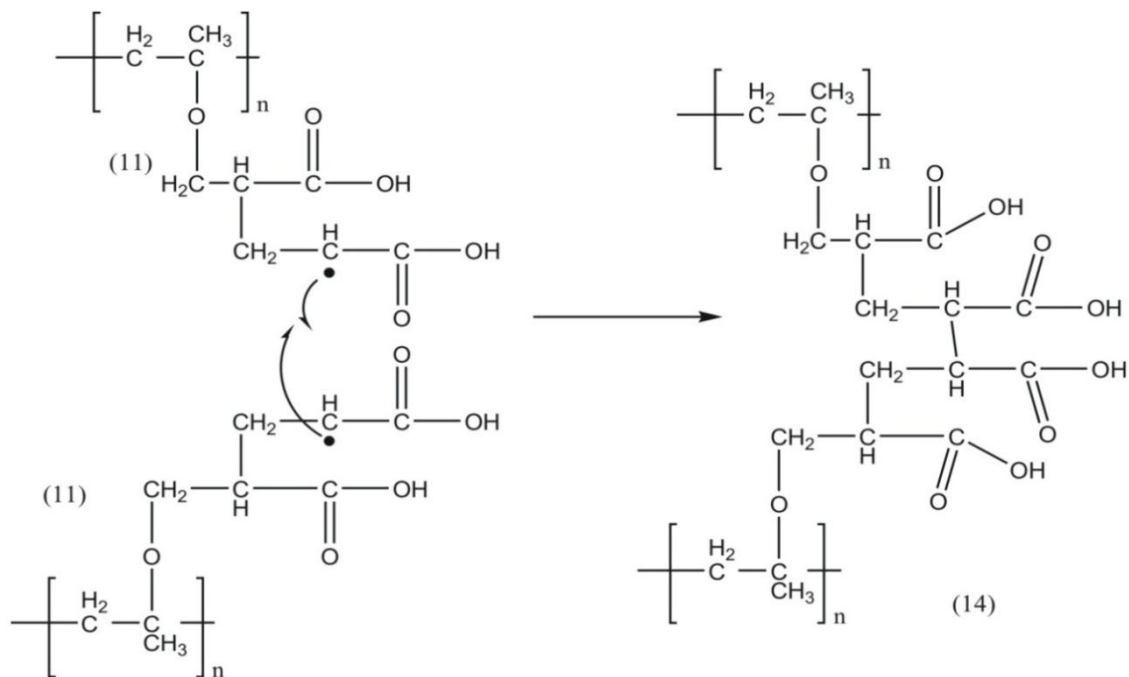


Figura 5.5 Mecanismo de terminación por combinación de la polimerización de AAC sobre polipropileno.

El segundo mecanismo de terminación es por desproporción (Figura 5.6) en donde el radical libre de la cadena polimérica se enlaza intermolecularmente para formar un doble enlace C-C **(15)**. Como subproducto de la formación de este enlace se desprende un radical hidrogeno que se unirá con el otro radical polimérico para obtener un sistema saturado **(16)** y de esta manera terminar la polimerización.

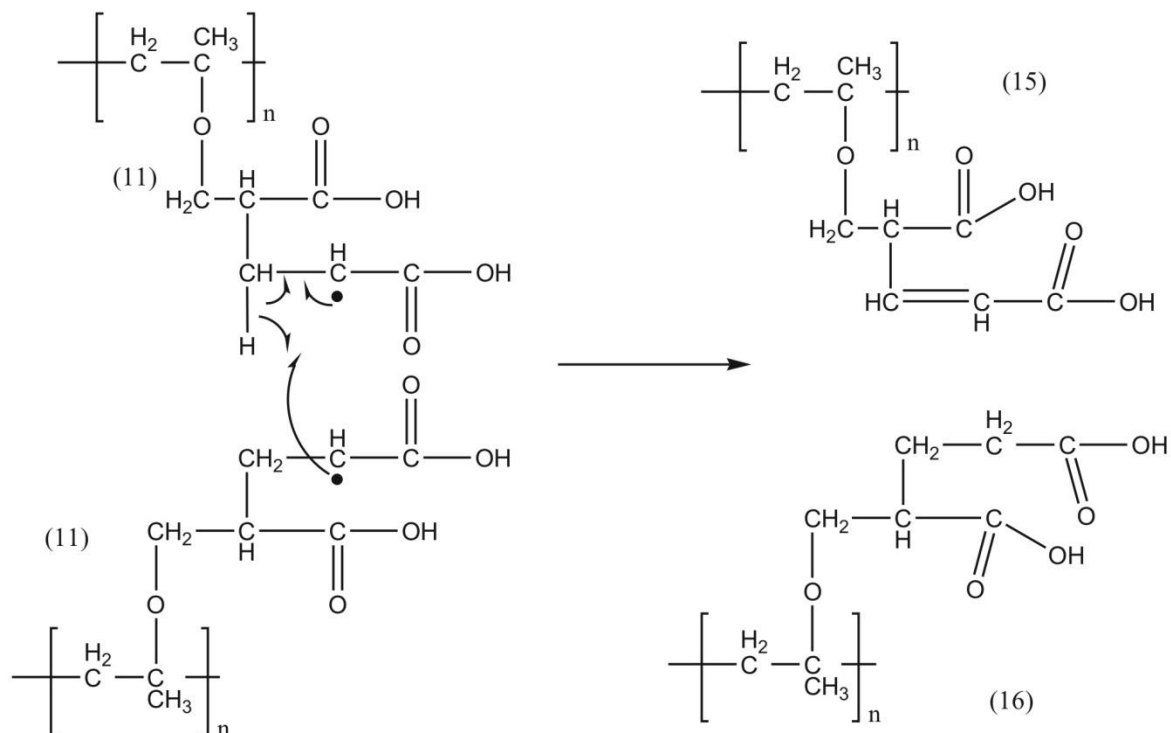


Figura 5.6 Mecanismo de terminación por desproporción de la polimerización de AAc sobre polipropileno.

El porcentaje de injerto de poli (ácido acrílico) se determinó gravimétricamente y se expresa como el porcentaje en peso de ácido acrílico injertado en el hilo de polipropileno sin irradiar (ecuación 1).

En la Figura 5.7 se puede observar la relación entre las dosis de radiación aplicadas y los porcentajes de injerto obtenidos. La tendencia de esta curva es que el grado de injerto aumenta conforme se incrementa la dosis de irradiación. Cabe mencionar que a dosis mayores a 100 kGy el polipropileno se entrecruza y degrada ⁽⁷⁷⁾, aunque en menor proporción.

Ésto se debe a que al aumentar la dosis también aumenta el número de radicales peróxido e hidroperóxido formados en el hilo de polipropileno.

Según la tendencia de la gráfica, se espera que a dosis mayores el proceso de injerto compita con la recombinación de los radicales, ya que al haber una alta concentración de éstos se encontrarán más cercanos unos de otros para combinarse.

De esta manera no todos estarán disponibles para reaccionar con el oxígeno y lograr la formación de peróxidos. Otro aspecto que debe tomarse en cuenta es la formación del homopolímero a la par del proceso de injerto, ya que al formarse el poli (ácido acrílico) se ve disminuida la cantidad de monómero presente para lograr la obtención del injerto.

La mejor dosis para obtener buenos porcentajes de injerto fue de 40 kGy. A dosis más altas el hilo se hace quebradizo, además de que se torna muy difícil lograr separarlo del homopolímero.

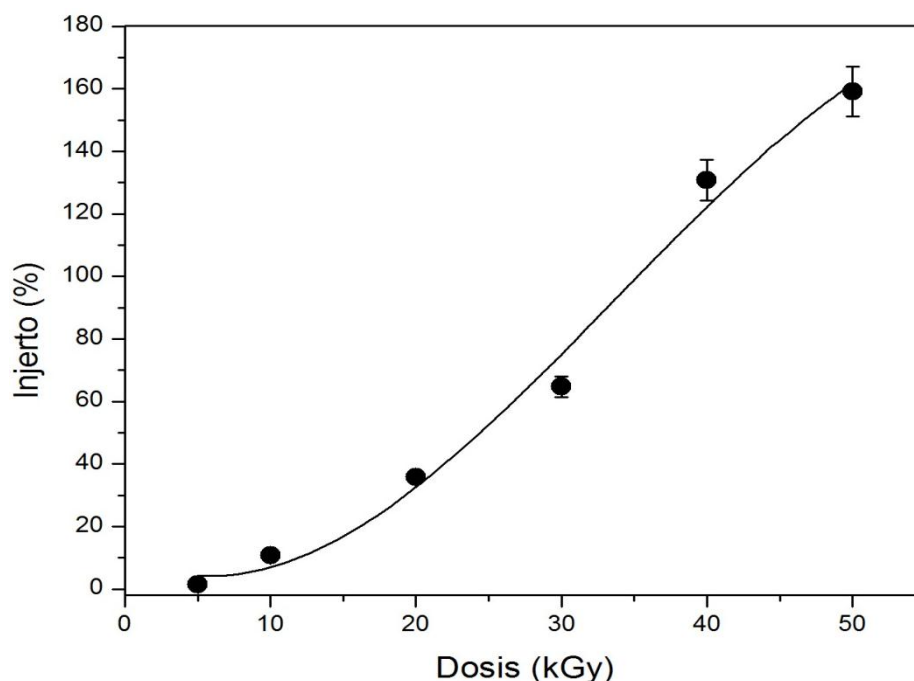


Figura 5.7 Evolución del porcentaje de injerto de AAc en PP en función de la dosis de irradiación. $I = 13$ kGy/h, concentración de monómero: 50% (v), tiempo de reacción: 30 min, $T = 50^{\circ}\text{C}$.

En la Figura 5.8 se muestra el efecto de la concentración de monómero con respecto al porcentaje de injerto. Se puede observar que al aumentar la concentración de ácido acrílico aumenta el porcentaje de injerto en el hilo.

Este proceso depende menos de la concentración de ácido acrílico; más bien está sujeto a la formación de radicales libres y al proceso de difusión del monómero en la matriz polimérica. A una concentración dada de monómero (por ejemplo de 0-20%) la velocidad de injerto incrementa; sin embargo, a altas concentraciones de ácido acrílico la velocidad

de injerto disminuye, como resultado del equilibrio entre la velocidad de injerto de ácido acrílico y la velocidad de difusión del monómero (AAc) en la superficie de la matriz polimérica. Una alta concentración de monómero para la reacción de polimerización incrementa rápidamente la viscosidad de la solución y de esta manera puede darse paso al efecto gel.

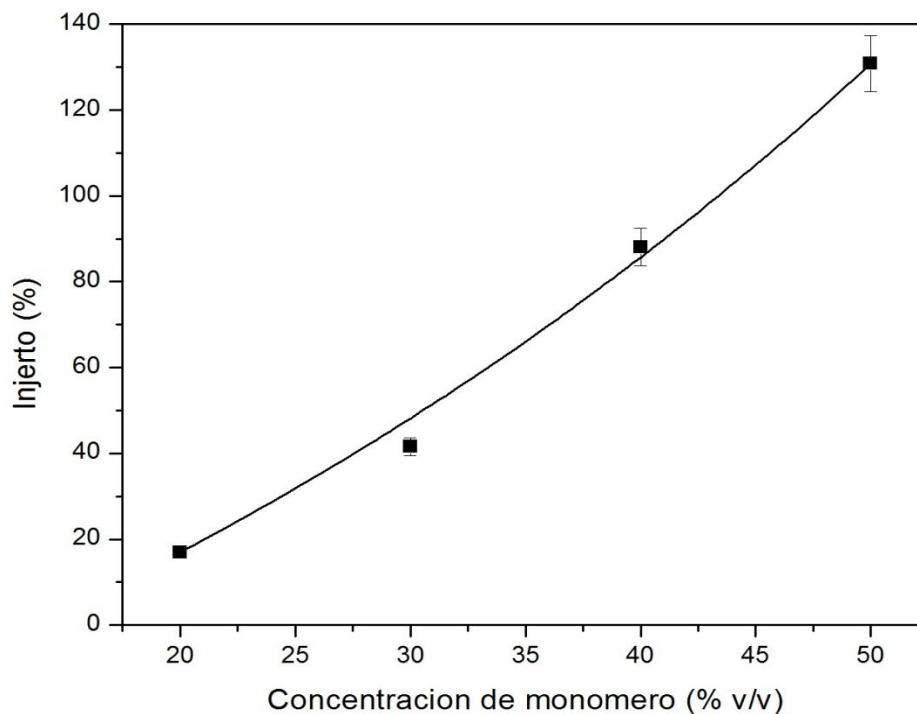


Figura 5.8 Evolución del porcentaje de injerto de AAc en PP en función de la concentración de monómero. $T=50^{\circ}\text{C}$, tiempo de reacción: 30 min, dosis: 40 kGy.

La grafica que se presenta en la Figura 5.9 nos indica que el porcentaje de injerto aumenta gradualmente al incrementarse el tiempo de reacción; en este sistema se obtiene 73% de injerto en 180 minutos, esto ocurre debido al rompimiento de los enlaces O-O y O-H por acción del calentamiento, por lo tanto al dejar transcurrir lapsos de tiempo se da paso a que se formen más radicales para reaccionar con el ácido acrílico.

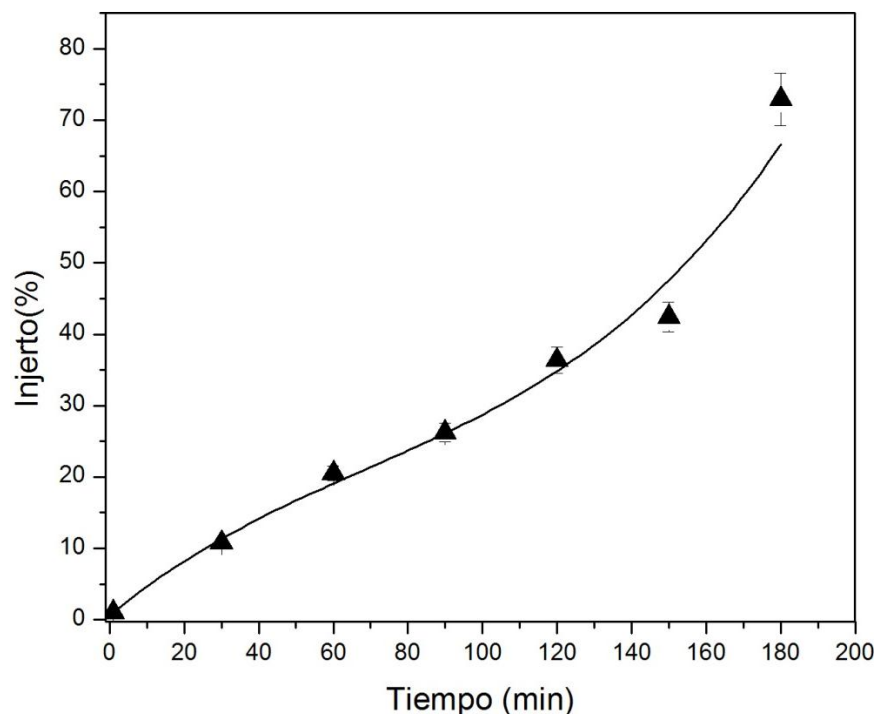


Figura 5.9 Evolución del porcentaje de injerto de AAc en PP en función del tiempo de reacción. Concentración de monómero: 50% (v), dosis: 10 kGy, $T=50^{\circ}\text{C}$.

El efecto de la temperatura respecto al porcentaje de injerto puede observarse en la Figura 5.10.

La velocidad de injerto incrementa con el aumento de la temperatura, aunque ocurre lo mismo con la formación del homopolímero del ácido acrílico en el medio de reacción. Una alta temperatura es beneficiosa para la descomposición de los peróxidos, y también conduce a la rápida disminución de los radicales.

Este comportamiento puede explicarse debido a que al elevar la temperatura incrementa el número de radicales generados por la termo-descomposición de las especies iniciadoras⁽⁷⁸⁾ lo cual resulta en más sitios reactivos en la superficie del hilo; otro efecto es que a altas temperaturas mejora la difusión del monómero en los sitios activos para la reacción de injerto.

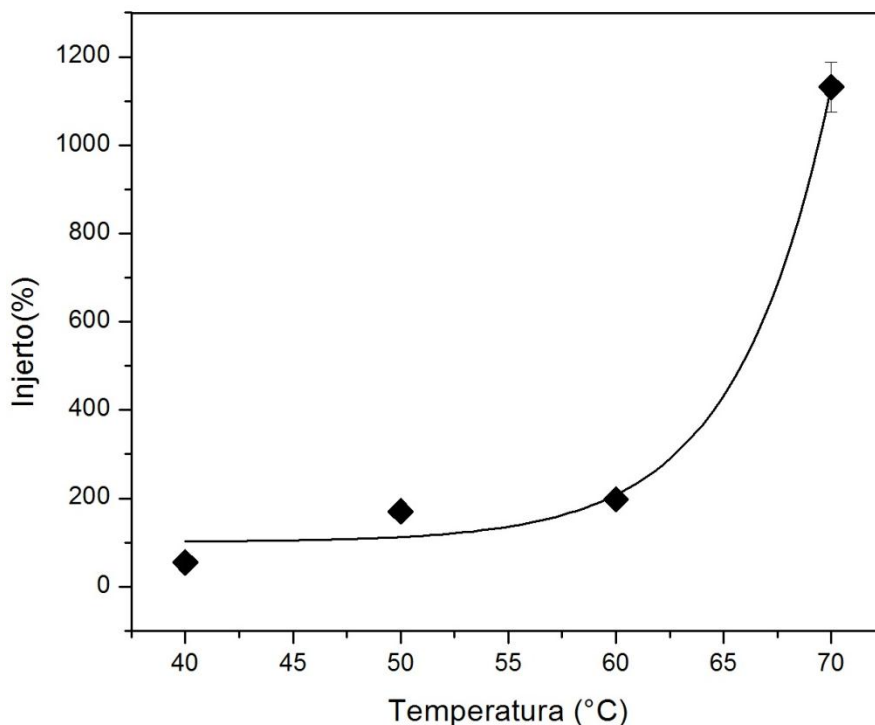


Figura 5.10 Evolución del porcentaje de injerto de AAc en PP en función de la temperatura de reacción.

5.2 Síntesis de injertos de GMA sobre PP

De igual forma que en el caso del ácido acrílico, la copolimerización por injerto de GMA sobre PP se llevó a cabo por el método de pre-irradiación oxidativa. Las condiciones de reacción empleadas en la síntesis de este sistema se observan en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de reacción para la síntesis de los copolímeros de injerto

Variable	Valor
Razón de dosis	13 kGy/h
Dosis	5-50 kGy
Tiempo	0.5- 3 h
Temperatura	40-70°C
Concentración	10-40% (v/v)

El efecto de la dosis de radiación sobre el porcentaje de injerto se presenta en la Figura 5.11. Para estudiar dicho efecto se consideró una intensidad de dosis de 13 kGy/h, temperatura de 60 °C, una concentración de GMA de 20%v y un tiempo de reacción de 3 h. El intervalo de dosis que se consideró fue de 5 a 50 kGy.

Al igual que en el caso del injerto de ácido acrílico, es posible observar que al aumentar la dosis de irradiación el porcentaje de injerto aumenta de manera lineal; dicho comportamiento puede explicarse debido a que dosis altas de irradiación dan paso a una mayor formación de radicales peróxido e hidroperóxido sobre el polipropileno. Al transmitir calor al sistema dichas especies se descomponen dando como resultado una mayor generación de radicales libres.

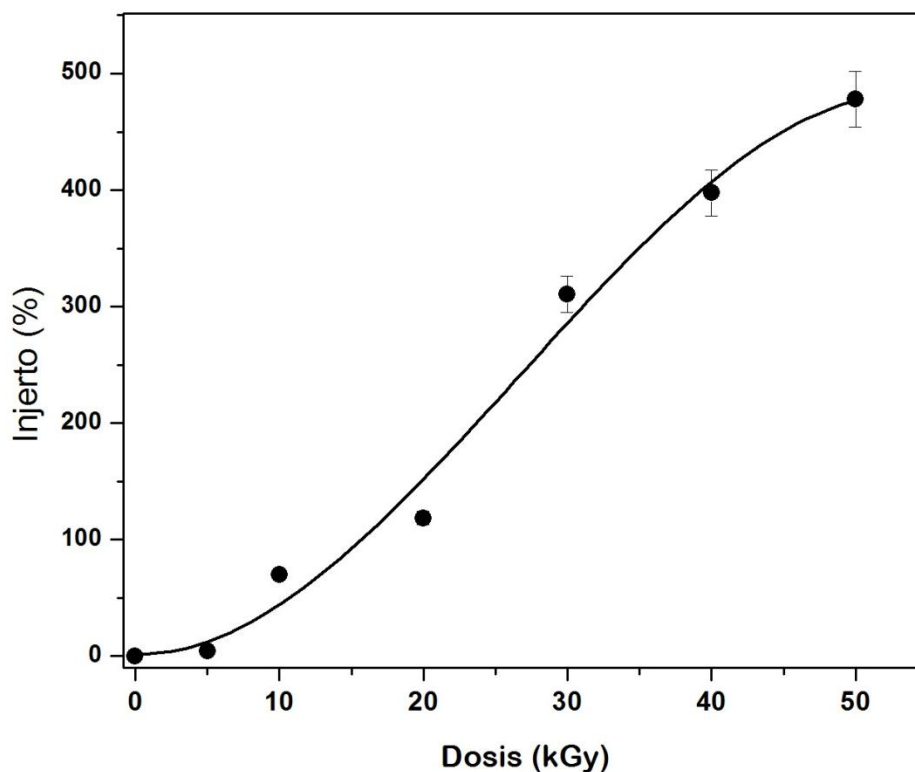


Figura 5.11 Evolución del porcentaje de injerto de GMA en PP en función de la dosis de irradiación. Concentración de monómero: 20 %, $T = 60^{\circ}\text{C}$, tiempo de reacción: 3 h.

El efecto de la dosis de irradiación sobre el polipropileno puede entenderse de mejor manera al observar el mecanismo de reacción. Las especies dialquilperoxi e hidroperóxido obtenidos previamente (ver Figura 5.12) se descomponen al aplicar calor al sistema formando los radicales alcoxi **(6)** e hidroxilo **(9)** los cuales estarán disponibles para reaccionar con las moléculas de metacrilato de glicidilo. Esta es la etapa de iniciación de la polimerización y de manera similar al caso del ácido acrílico los radicales atacarán al carbono primario de la parte vinílica del monómero formando enlaces C-O.

Con el radical alcoxi se obtiene un macro radical cuyo electrón desapareado se encuentra en una posición alfa al grupo carbonilo (**8**). En cuanto al radical hidroxilo, el producto de la reacción con una molécula de metacrilato de glicidilo es un radical terciario que contiene un alcohol primario (**10**).

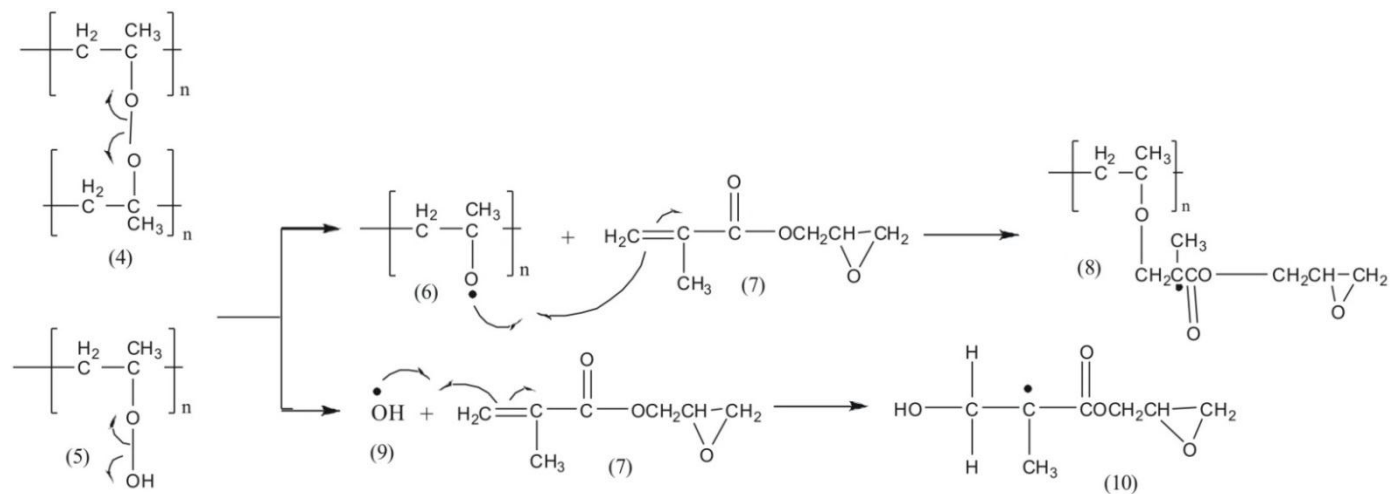


Figura 5.12 Mecanismo de iniciación de la polimerización de GMA sobre polipropileno.

La siguiente etapa del mecanismo es la propagación. En esta parte las especies previamente formadas (8 y 10) que contienen radicales libres se adicionan a otra molécula de monómero y esta operación se repite sucesivamente. Es importante señalar que el radical libre en el polipropileno puede reaccionar tanto con el monómero de GMA como con alguna otra especie presente en el medio de reacción; ésto dependerá de distintos factores como la reactividad de los monómeros, solventes, etc.

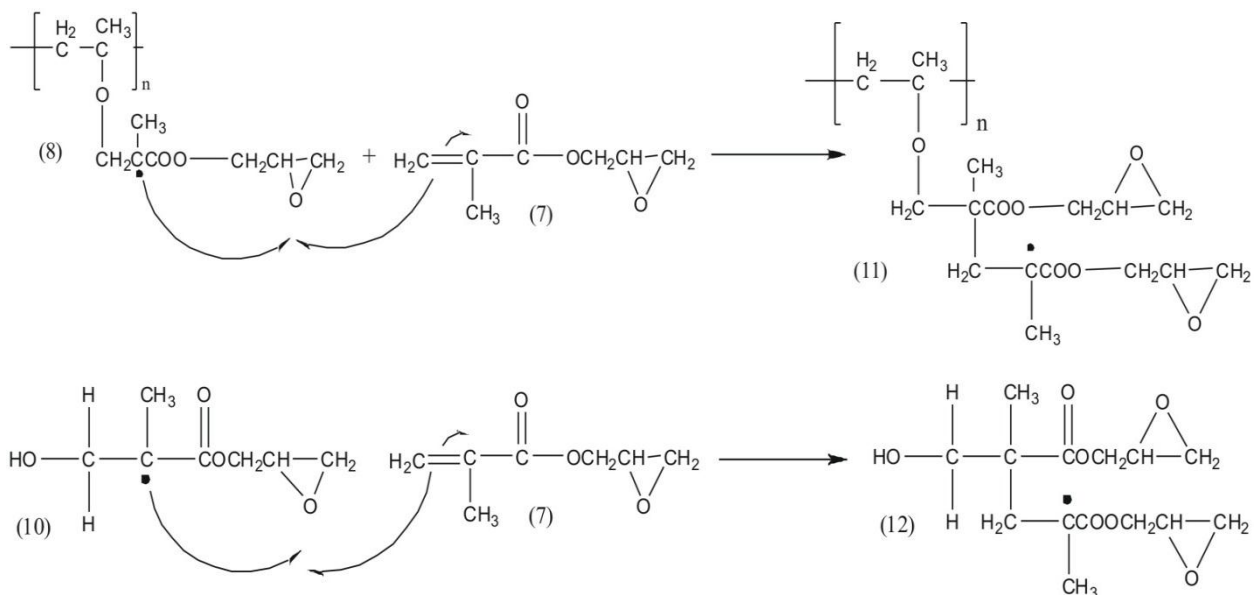


Figura 5.13 Mecanismo de propagación de la polimerización de GMA sobre polipropileno.

En la Figura 5.14 se detalla el mecanismo de terminación por combinación. En este caso los electrones desapareados de dos radicales se unen para formar un enlace covalente **(12)** con lo cual se incrementa el peso molecular del polímero.

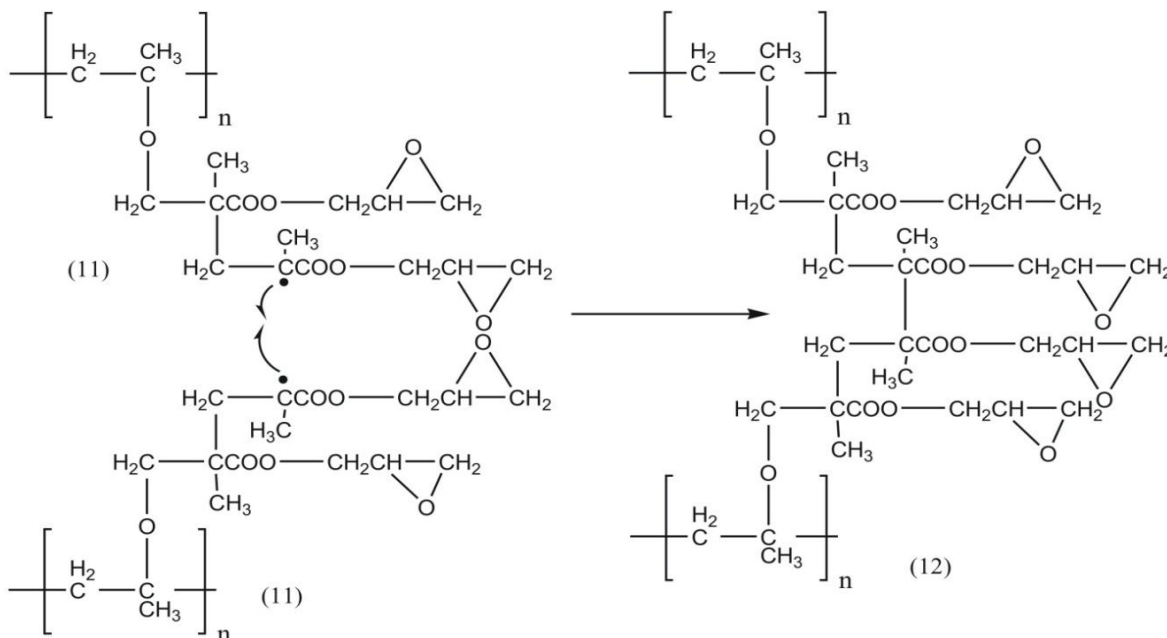


Figura 5.14 Mecanismo de terminación por combinación de la polimerización de GMA sobre polipropileno.

La siguiente forma de terminación es por desproporción (Figura 5.15). Aquí el hidrogeno alfa al carbono que tiene un electrón desapareado se enlaza de manera covalente con el electrón del segundo radical obteniéndose dos cadenas macromoleculares **(13 y 14)**, una de ellas con un doble enlace C-C.

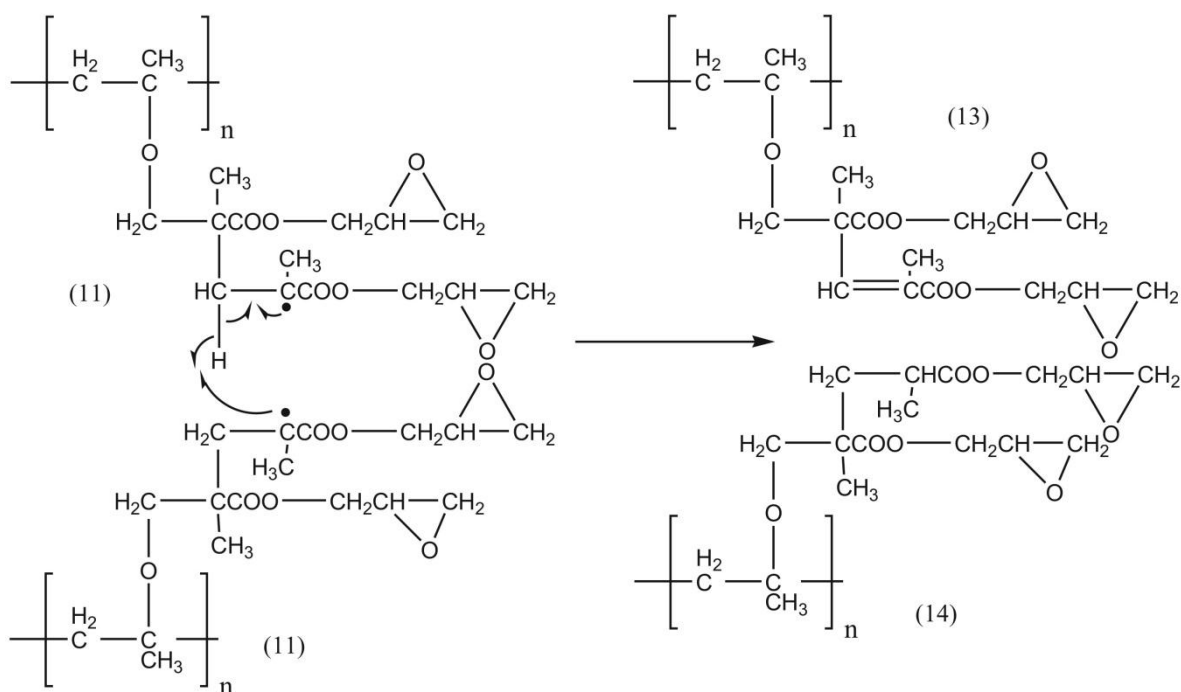


Figura 5.15 Mecanismo de terminación por desproporción de la polimerización de GMA sobre polipropileno.

Para determinar el efecto de la concentración de GMA en PP se empleó un intervalo de concentraciones de GMA de 10 hasta 40% (v) (Figura 5.16). Se puede observar que la cantidad de injerto sobre PP aumenta al aumentar la concentración de monómero, esto debido a que al haber una mayor cantidad de moléculas de GMA en el medio de reacción la probabilidad de que éstas reaccionen con los sitios activos generados en la superficie de PP será mayor.

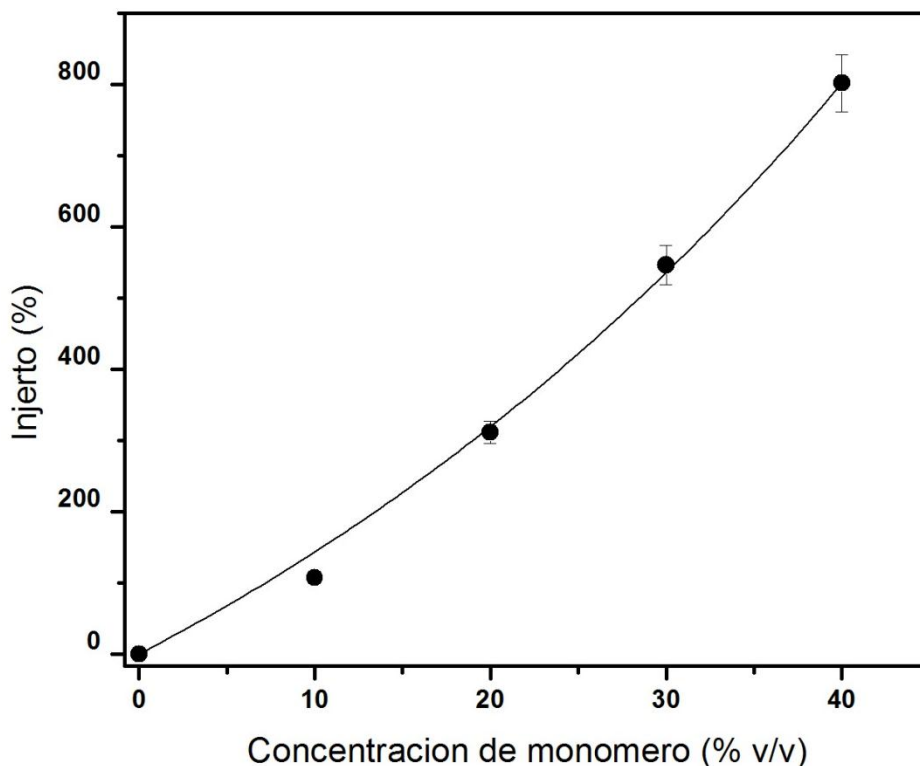


Figura 5.16 Evolución del porcentaje de injerto de GMA en PP en función de la concentración de monómero. Dosis: 40 kGy, $T=60^{\circ}\text{C}$, tiempo de reacción: 6h.

El tiempo de reacción se estableció inicialmente en un intervalo de 0.5 a 6 h. Se observó que a partir de 4 h de reacción ya no había ningún cambio significativo en el porcentaje de injerto obtenido. Por lo tanto, se realizó el experimento fijando como variables constantes una concentración de monómero de 20% en una relación 8:2 de solvente (MetOH/H₂O) y GMA. Es importante señalar que generalmente el porcentaje de injerto depende del solvente, la polaridad del monómero, el sustrato y la concentración de monómero. Previo a este experimento se revisó en la bibliografía con qué solvente sería posible obtener un mayor porcentaje de injerto, encontrándose la mezcla (MeOH/H₂O) como la mejor opción.

Al aumentar el tiempo de reacción se incrementa la descomposición térmica de las especies reactivas (peróxidos e hidroperóxidos). Como consecuencia, aumenta la proporción de radicales libres en la superficie del polipropileno, lo cual propicia que se tenga una mayor cantidad de GMA injertado. Al mismo tiempo, los radicales libres generados en la solución entran en contacto unos con otros fácilmente; como resultado, el grado de homopolimerización aumenta y el porcentaje de injerto disminuye.

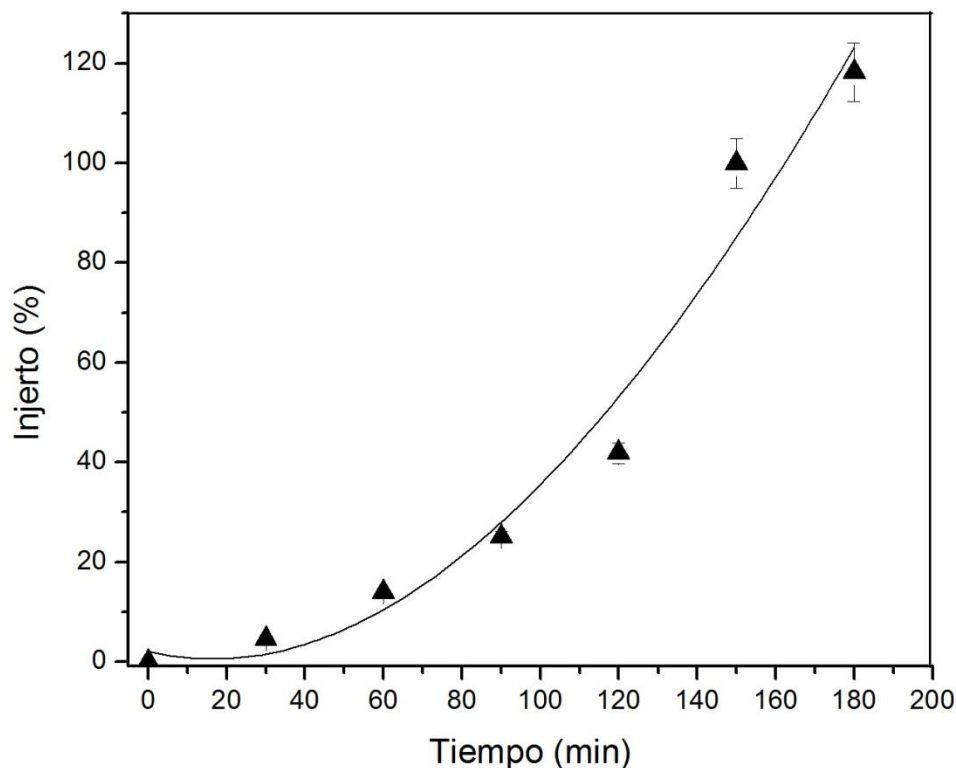


Figura 5.17 Evolución del porcentaje de injerto de GMA en PP en función del tiempo de reacción.

Para estudiar la temperatura a la cual ocurre la polimerización se usaron como parámetros constantes una intensidad de dosis de 13 kGy/h, dosis de irradiación de 40 kGy, concentración de monómero 20%v (en una mezcla de metanol/agua 8:2); el intervalo de tiempo fue de 0.5-6 h. Como se aprecia en la Figura 5.18 un incremento en la temperatura de polimerización conduce a un incremento en el porcentaje de injerto obtenido. Este comportamiento se debe a que al aumentar la cantidad de calor suministrado al sistema hay una mayor difusión de monómero, además de que la velocidad de descomposición de los peróxidos e hidroperóxidos se ve favorecida.

A temperaturas menores de 40 °C no se obtuvo el copolímero de injerto, debido a que la energía de activación aun no es suficiente para iniciar la polimerización.

Así mismo se observó que a una temperatura mayor a 70 °C se obtenía demasiada formación de homopolímero, además de que el hilo se hace muy quebradizo.

La temperatura óptima para obtener buenos rendimientos en el porcentaje de injerto fue de 60 °C.

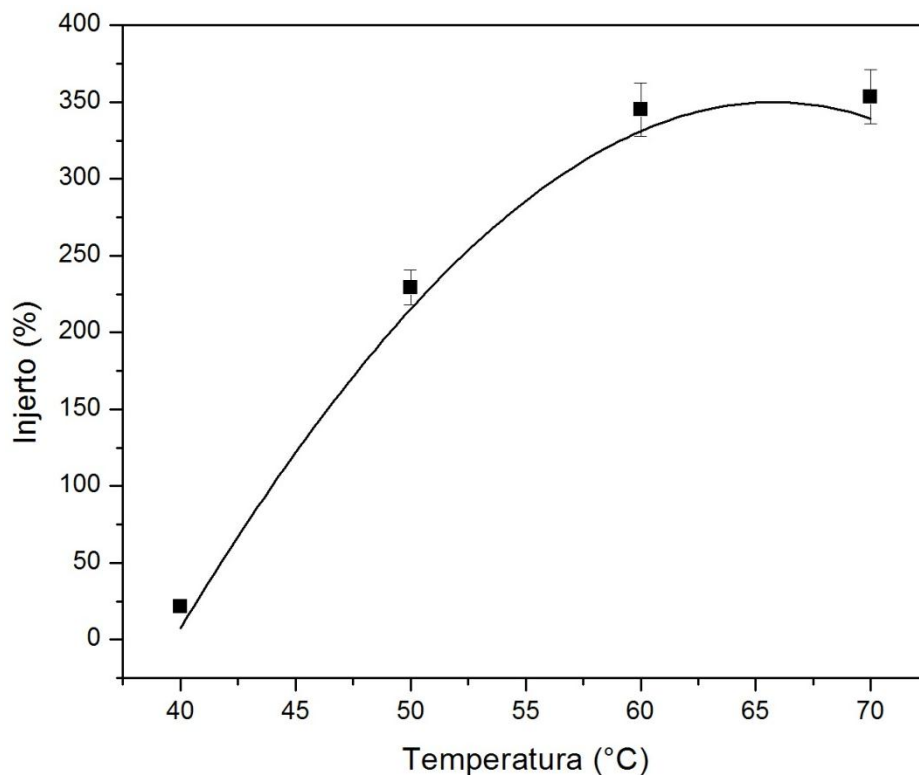


Figura 5.18 Evolución del porcentaje de injerto de GMA en PP en función de la temperatura de reacción.

5.3 Determinación de hinchamiento límite

5.3.1. Hinchamiento límite de injertos de AAc en PP

El fenómeno de hinchamiento se presenta como un aumento de volumen que el polímero experimenta al ponerse en contacto con un solvente. Si los polímeros son lineales puede presentarse un hinchamiento ilimitado, dando lugar a la disolución de estos; sin embargo cuando los polímeros son reticulados solo presentan un hinchamiento limitado. ⁽⁷⁹⁾

La Figura 5.19 y la Tabla 7 muestran el hinchamiento límite en agua de los hilos de polipropileno injertados con ácido acrílico en función del tiempo.

Tabla 7. Hinchamiento y tiempo para injertos de PP-g-AAc.

% Injerto	Tiempo (min)						
	5	10	20	40	60	120	240
136 % Hinchamiento	12.6	19	22	30.5	36.8	40	39
250 % Hinchamiento	56.1	57.5	64	68.3	68.3	76.2	76.2
454 % Hinchamiento	98	107.7	112.3	117.4	116	124.1	124.1

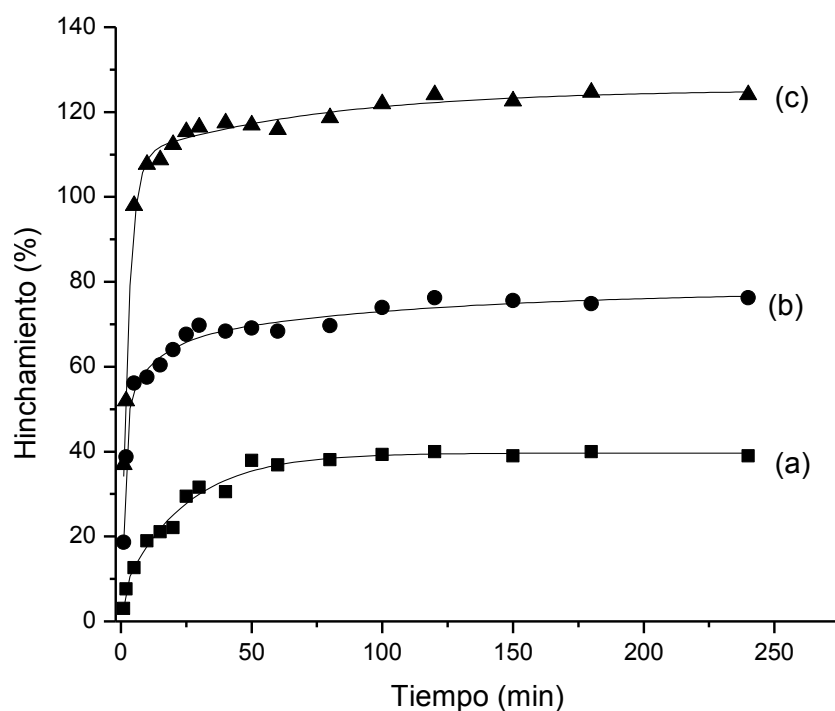


Figura 5.19 Determinación del hinchamiento límite en agua en función del tiempo para (a) PP-g-AAc 136% (b) PP-g-AAc 250% (c) PP-g-AAc 454%.

Se puede apreciar que el hinchamiento tiene forma exponencial creciente, y que aumenta a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Es rápido durante los primeros 30 minutos hasta que se alcanza el equilibrio, en un tiempo aproximado de 80, 100 y 120 minutos para los distintos porcentajes de injerto. Después de este intervalo de tiempo no se observa alguna diferencia notable en el hinchamiento de los hilos. Esto se debe a que antes de este tiempo las moléculas de agua interaccionan con las cadenas de poli (ácido acrílico), formando puentes de hidrogeno hasta que llega un momento en que ya no es

posible acomodar más moléculas de agua entre las cadenas de ácido acrílico. La diferencia en la capacidad de adsorción del hilo está determinada por su estructura, lo cual prueba que se realizó el proceso de injerto.

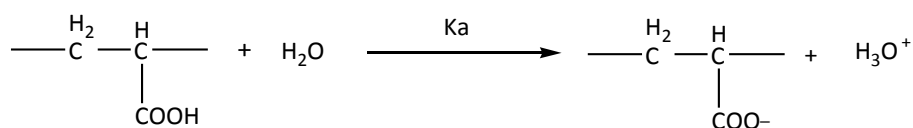
Este experimento nos ayuda a determinar en qué tiempo se deben realizar las pruebas para determinar el pH crítico.

5.3.1.1 Determinación de pH crítico en injertos de AAc en PP

En esta prueba se estudió la dependencia del hinchamiento de los hilos injertados con respecto a variaciones en el pH del medio (Figura 5.20).

La estructura del ácido acrílico es ionizable; en un intervalo de pH de 1-3 la especie involucrada es $-\text{COOH}$, mientras que en un intervalo de pH de 7-13 la especie predominante es $-\text{COO}^-$. El pKa de los grupos carboxílicos ácidos es de 4.7 por lo que a bajos valores de pH las cadenas de ácido acrílico se encuentran en estado neutro.

Es decir, a pH ácidos, el poli (ácido acrílico) no se disocia, está por debajo de su pKa y permanece manteniendo su estructura de ácido; mientras que a pH básicos está por arriba de su pKa y se encuentra disociado, de tal forma que las cargas negativas debidas a la formación de ion carboxilato generan repulsión electrostática unas con otras expandiendo las cadenas. Antes del pH crítico las cadenas de ácido acrílico se mantendrán colapsadas porque tendrán muy poca repulsión de cargas, haciendo la cadena hidrofóbica. Después del pH crítico las cadenas tenderán a expandirse.



El cambio en el hinchamiento se debe a las diferentes interacciones de las especies formadas, dependiendo del pH en el medio. Experimentalmente el pH crítico del PAAc injertado en PP se determinó gráficamente como el punto de inflexión de la curva de hinchamiento en función del pH.

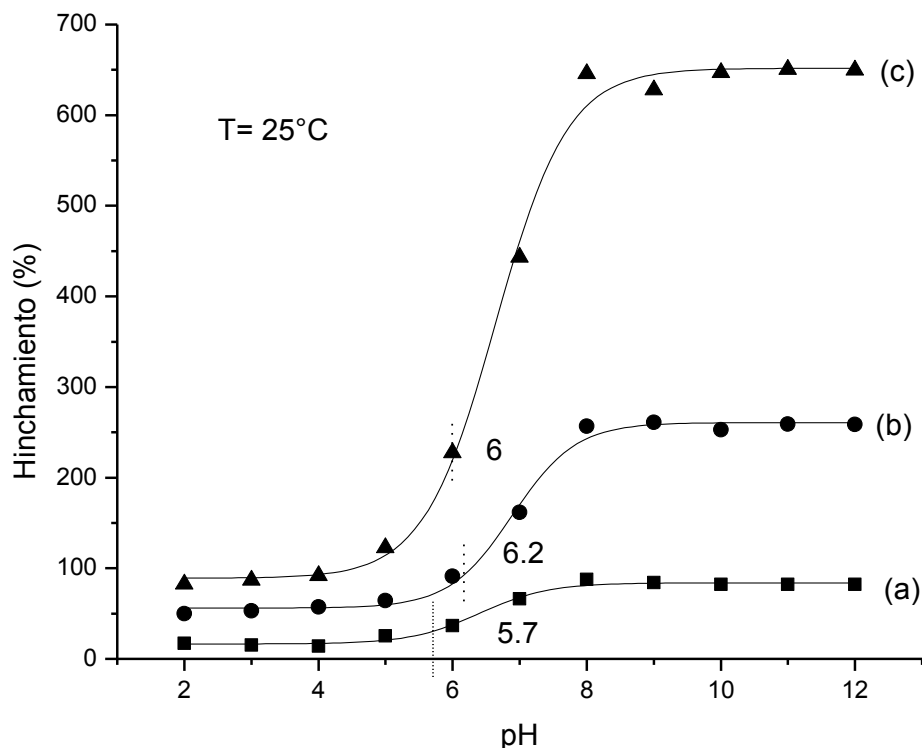


Figura 5.20 Determinación del pH crítico de los injertos de (a) PP-g-AAc-136% (b) PP-g-AAc-250% (c) PP-g-AAc-454%.

Los valores de pH crítico son consistentes con lo reportado ⁽⁸⁰⁾. Estos datos (5.7, 6.2, 6) indican a qué pH se dará un cambio de comportamiento de las cadenas de AAC; es decir cuándo pasarán de ser hidrofóbicas a hidrofílicas.

Al aumentar la cantidad de ácido acrílico se presenta un ligero corrimiento en el valor de pH crítico. El hinchamiento es aún mayor a valores más elevados de pH debido a que el AAC tiende a estar ionizado y de esta manera tendrá una interacción más eficaz con el disolvente. Al obtener un valor de pH podemos comprobar que el hilo de PP fue modificado y que es sensible a cambios en el pH.

La alta concentración de grupos carboxílicos en los copolímeros hace que este punto crítico se desplace ligeramente hacia valores de pH más altos. La posible interacción por puentes de hidrógeno entre los grupos carboxílicos del PAAc requiere de un mayor pH para alcanzar un grado de ionización considerable.

También se estudió la dependencia del hinchamiento de los injertos con respecto a variaciones en el pH, a una temperatura de 37 °C (temperatura corporal). El objetivo de este estudio era observar el comportamiento de los injertos a una temperatura mayor a la ambiente, debido a que se busca que tengan una aplicación en el cuerpo humano.

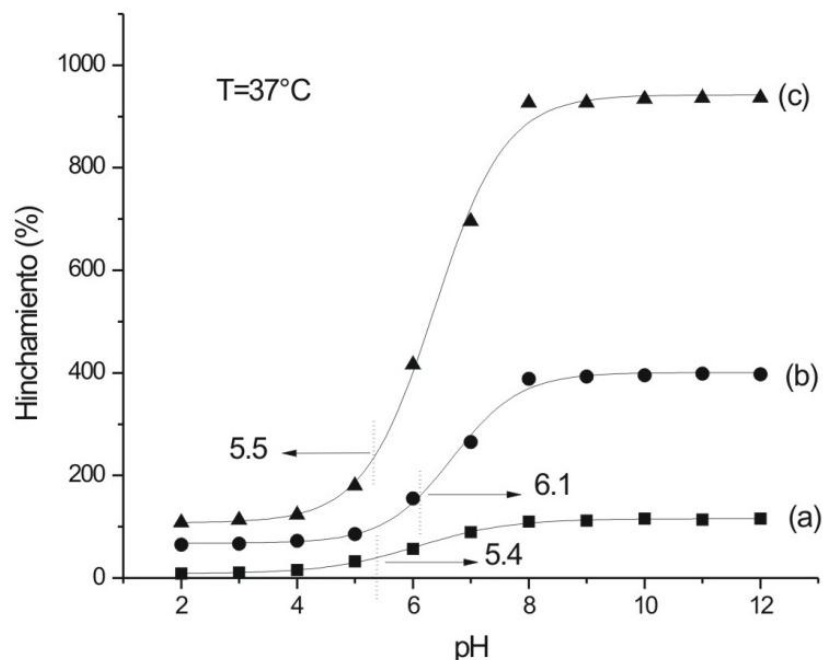


Figura 5.21 Determinación del pH crítico de los injertos de (a) PP-g-AAc-136% (b) PP-g-AAc-250% (c) PP-g-AAc-454% a T= 37°C.

Los valores de pH críticos obtenidos a 37 °C (5.4, 6.1, 5.5) no varían considerablemente respecto a los obtenidos a 25 °C.

5.3.2. Hinchamiento límite de injertos de GMA en PP

La prueba de hinchamiento límite se llevó a cabo usando dimetilformamida como disolvente. La Figura 5.22 muestra los resultados obtenidos con diferentes cantidades de injerto. Es evidente que el porcentaje de hinchamiento aumenta conforme se incrementa la cantidad de GMA injertado en el hilo. Ésto se debe a que la matriz de polipropileno es muy hidrofóbica y al modificarla con GMA aumenta su afinidad por las moléculas de DMF. El tiempo límite de hinchamiento encontrado fue de aproximadamente 90 minutos.

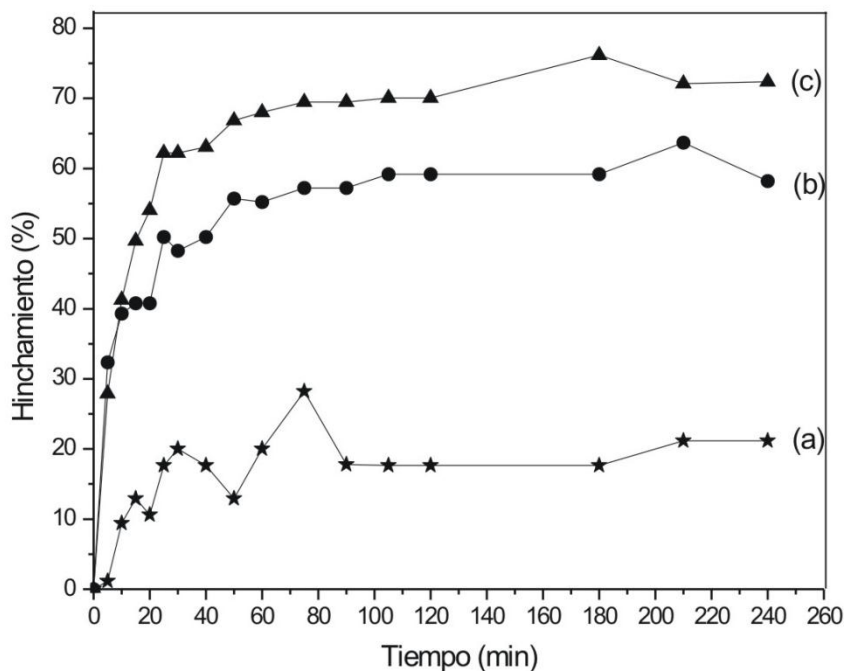


Figura 5.22 Determinación del hinchamiento límite en DMF en función del tiempo para (a) PP-g-GMA 107% (b) PP-g-GMA 477% (c) PP-g-GMA 802%.

5.4 Caracterización

5.4.1 Caracterización por FTIR-ATR

En la Figura 5.23 se presentan los espectros de FTIR-ATR correspondientes a PP, PP-g-AAc y PAAc. Con dichos espectros se pueden mostrar los cambios en el hilo de polipropileno y se puede decir que se llevó a cabo el injerto de ácido acrílico en la matriz de polipropileno.

Asimismo en la tabla 8 se presenta la asignación de las principales frecuencias vibracionales para PP, PAAc y PP-g-AAc.

En el espectro correspondiente al polipropileno se muestran bandas en 2950 y 2916 cm^{-1} , características del estiramiento C-H de los alcanos. También se observa la banda en 1460 cm^{-1} debida a la torsión de los grupos CH_2 y dos bandas de absorción a 1377 y 1358 cm^{-1} que corresponden a la vibración del grupo metilo (CH_3) unido al átomo de carbono.

En el espectro del poli (ácido acrílico) se observan principalmente las dos bandas características de los ácidos carboxílicos: una señal ancha entre 3100 y 3500 cm^{-1}

originada por el estiramiento del enlace O-H. También se aprecia la banda correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo carbonilo en 1698 cm^{-1} además de la señal en 1200 cm^{-1} debida al estiramiento del enlace C-O y la banda en 1440 cm^{-1} que indica el movimiento de torsión del enlace O-H.

Finalmente, al comparar los espectros generados tanto por el polipropileno como del poli (ácido acrílico) con el del copolímero de injerto es posible confirmar la presencia del PAAC en la matriz de PP puesto que se observan las principales bandas características de ambos polímeros. Las señales entre 3000 y 2800 cm^{-1} indican la presencia de los grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$. Se aprecia una señal ancha de menor intensidad en el intervalo de 3500 a 3300 cm^{-1} originada por el enlace O-H, así como la banda ubicada en 800 cm^{-1} que corresponde al modo de oscilación fuera del plano del mismo grupo hidroxilo; además del estiramiento asimétrico del grupo carbonilo en 1700 cm^{-1} .

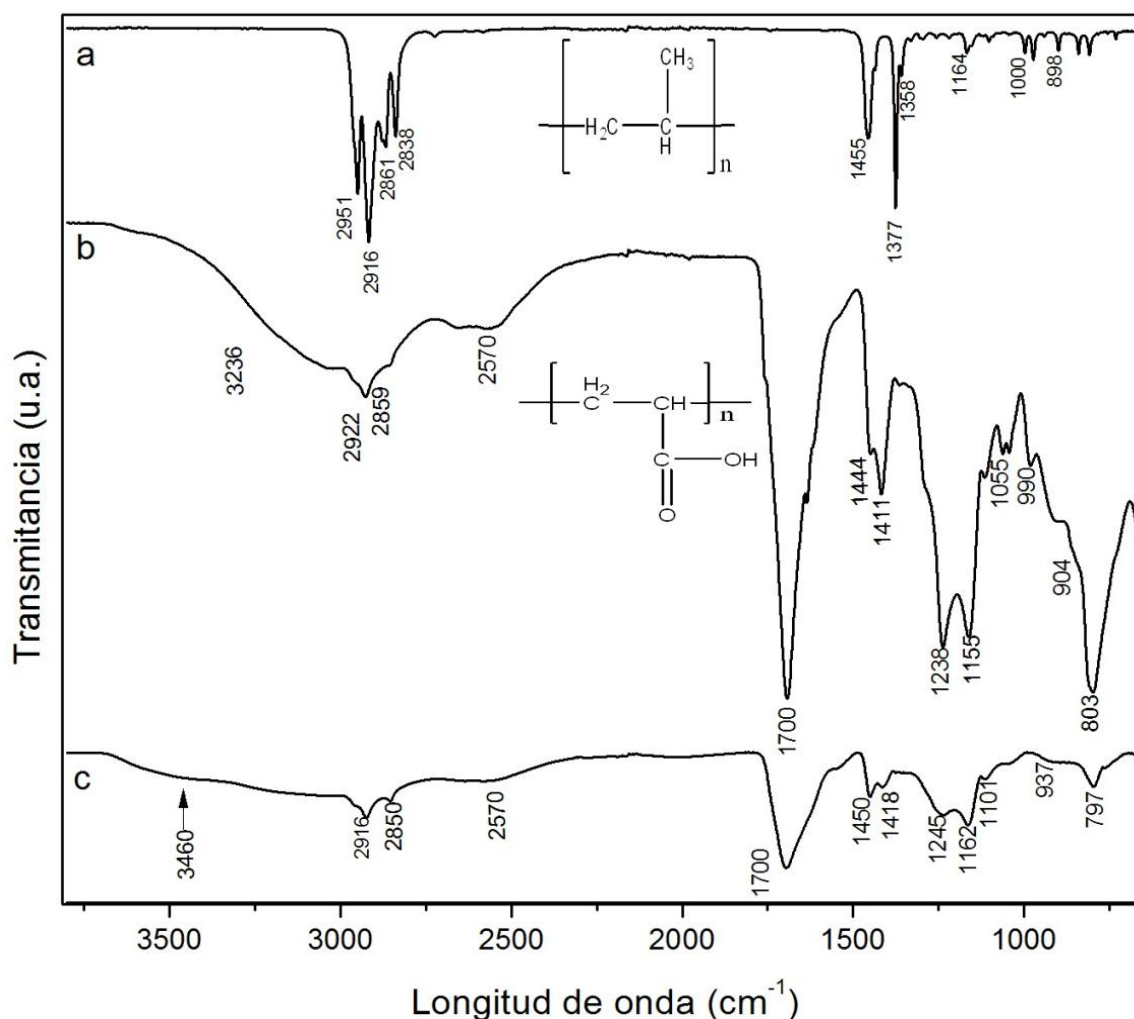


Figura 5.23 Espectro de FT-IR de (a) PP, (b) poli (ácido acrílico) y (c) PP-g-AAc.

Tabla 8. Asignación de frecuencias vibracionales para PP, PAAc y PP-g-AAc.

Muestra	No de onda (cm ⁻¹)	Vibración molecular	Grupo
iPP	3030-2740	v _{as,s}	CH ₃ , CH ₂
		v	C-H
	1456-1375	δ _{as,s}	CH ₃
		δ _{as,s}	CH ₂
	1163	v _{as}	C-C
		r _{as}	CH ₃
		ω	CH
	996	r _{as}	CH ₃
	969	r _{as}	CH ₃
		v _{as}	C-C
	898	v _{as,s}	C-C
		r _{as}	CH ₃
841	r	CH ₂	
807	v _s	C-C	
	r	CH ₂	
PAAc	3700-2800	v dímero	O-H
	2945	v	C-H
	1715	v	C=O
	1451-1412	δ	C-H
		δ	O-H
		δ _{as,s}	CH ₂
	1234-1167	v	C-O
936	δ	O-H	
PP-g-AAc	3600-3000	v	O-H
	2917	v	CH ₃
	2848	v _s	CH ₂
	2570	v	O-H
	1700	v	C=O
	1450	δ	CH ₂
	1418-1240	v	C-O

Vibraciones: v, estiramiento; δ, flexión; r, balanceo; ω, oscilación

Al igual que en el caso anterior, se compararon tanto los espectros del polipropileno como del poli (metacrilato del glicidilo) y del copolímero de injerto (Figura 5.24); en la Tabla 9 se presenta la asignación de las principales frecuencias vibracionales para PGMA y PP-g-GMA. Para el polipropileno se observaron las bandas características de absorción de 1380 y 1460 cm^{-1} que pertenecen a la vibración simétrica y asimétrica, respectivamente, del enlace C-H del grupo lateral CH_3 . La banda 1454 cm^{-1} coincide con la vibración del enlace C-H del CH_2 alquilo de la cadena principal. También se observa una banda de intensidad media cerca de 1155 cm^{-1} asociada con el enlace C-C alquilo de la cadena principal.

En el espectro del poli (metacrilato de glicidilo) se aprecian las siguientes bandas: 3100 a 3010 cm^{-1} debida al estiramiento del enlace -C-H. La banda entre 1300 y 1000 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del enlace -C-O-C- del éter, así como la señal característica del grupo carbonilo ubicada en 1700 cm^{-1} . Al injertar el metacrilato de glicidilo en la matriz de polipropileno y hacer la comparación con el espectro del PP es posible observar bandas adicionales de absorción en 1720 debido al estiramiento vibracional del enlace C=O y otra en el intervalo de 1150-1080 cm^{-1} debido al alargamiento del enlace C-O-C. También se observa el estiramiento simétrico del anillo epóxico a 1250 cm^{-1} , lo cual confirma el injerto de GMA en el PP.

Tabla 9. Asignación de frecuencias vibracionales para PGMA y PP-g-GMA.

Muestra	No de onda (cm^{-1})	Vibración molecular	Grupo
PGMA	2995-2940	v	C-H
	1710	v	C=O
	1260	v	C-O-C
	1140	v	C-O-C
	845-907	v	C-O-C
PP-g-GMA	3030-2740	$v_{as,s}$	CH_3, CH_2
		v	C-H
	1148-1270	v	C-O-C
	845-910	v	C-O-C

Vibraciones: v, estiramiento; δ , flexión; r, balanceo; ω , oscilación

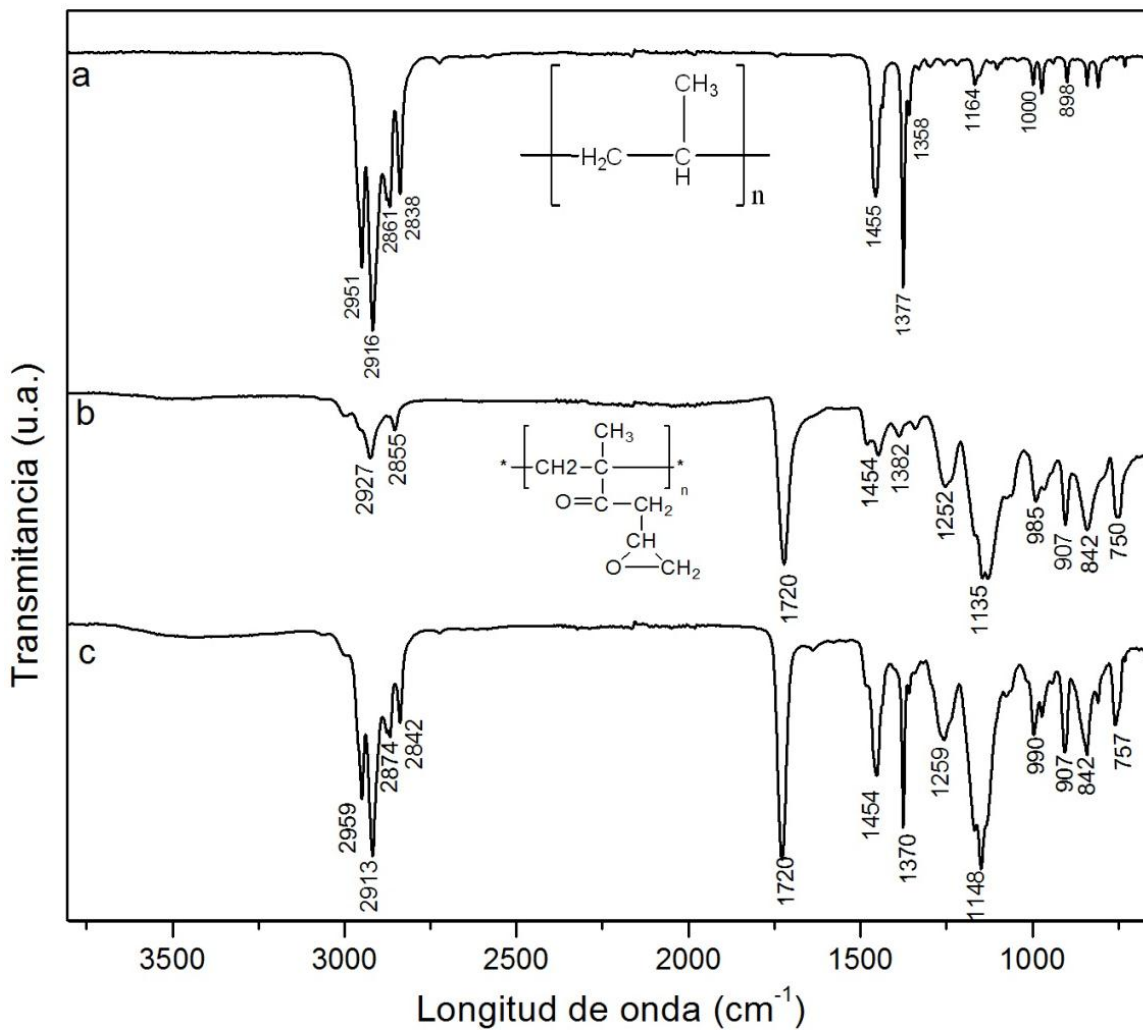


Figura 5.24 Espectro de FT-IR de (a) PP, (b) poli (metacrilato de glicidilo) y (c) PP-g-GMA.

5.4.2 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido del polipropileno sin injertar, el poli (ácido acrílico) y el copolímero de injerto PP-g-AAc se muestran en la Figura 5.25, esto con la finalidad de comparar los cambios que sufre la matriz de PP al ser modificada.

No fue posible obtener de manera experimental la T_g del polipropileno ya que se encuentra en $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, se determinó una transición térmica que corresponde a la temperatura de fusión a $167\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual concuerda con lo reportado por otros autores para este polímero.⁽⁷⁷⁾ Se obtuvo un valor de T_g para el poliácido acrílico de $133\text{ }^\circ\text{C}$, que es un poco mayor a lo reportado por algunos autores ($126\text{ }^\circ\text{C}$), aunque este valor se encuentra en controversia.^(79, 80)

Para el injerto se encontró una transición en $167\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual indica que el copolímero mantiene la estabilidad térmica que le brinda el PP. Cabe mencionar que el calor de fusión es proporcional a la cantidad de PP cristalino en la muestra; la cristalinidad disminuye con un incremento en el porcentaje de injerto.

Para injertos mayores a 300% el hilo contiene una mayor cantidad de PAAc y es posible que se encimen las transiciones.

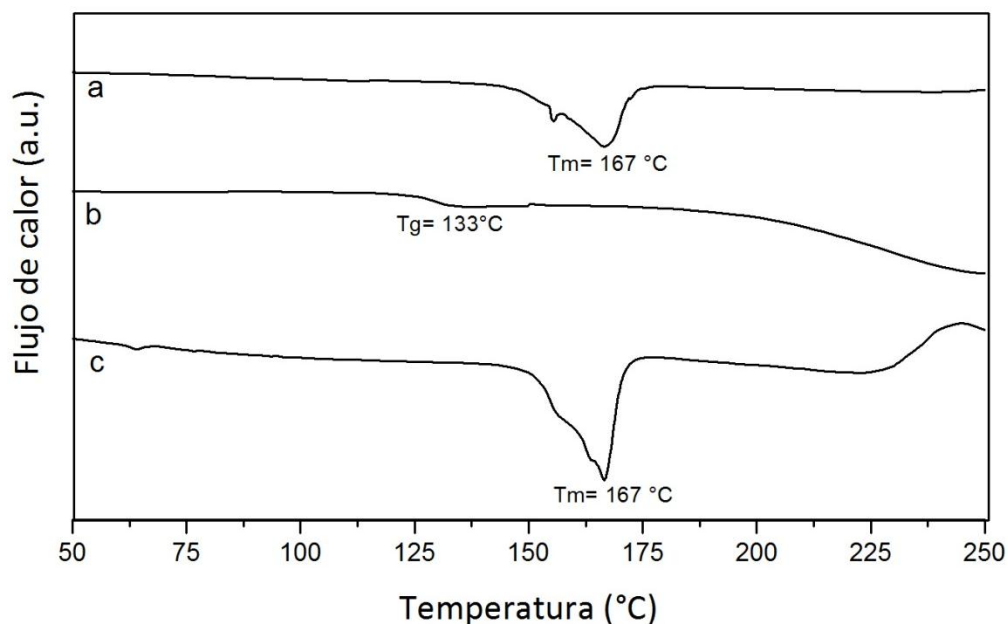


Figura 5.25 Termogramas DSC correspondientes a: (a) PP, (b) poli (ácido acrílico) y (c) PP-g-AAc.

Tabla 10. Valores teóricos y experimentales de temperatura de transición vítrea y puntos de fusión para PP, PAAc y PP-g-AAc.

Muestra	Tg (°C) teórico	Tg (°C) exp	Tm (°C) teórico	Tm (°C) exp
PP	-15*	--	170*	167
PAAc	106, 130, 180**	133	236*	
PP-g-AAc	--	--	--	167

*Ref. (81) **Ref. (82)

El homopolímero del GMA presenta una temperatura de transición vítrea a 74 °C y la temperatura de fusión se encuentra en el intervalo de 274-280 °C. La Tg encontrada fue de 92 °C y la descomposición del poli (metacrilato de glicidilo) comienza alrededor de 260° C. Respecto al injerto PP-g-GMA, éste conserva algunas características del polipropileno, como la temperatura de fusión (167 °C).

No se observaron diferencias significativas en la temperatura de fusión del copolímero de injerto en comparación con el PP sin injertar.

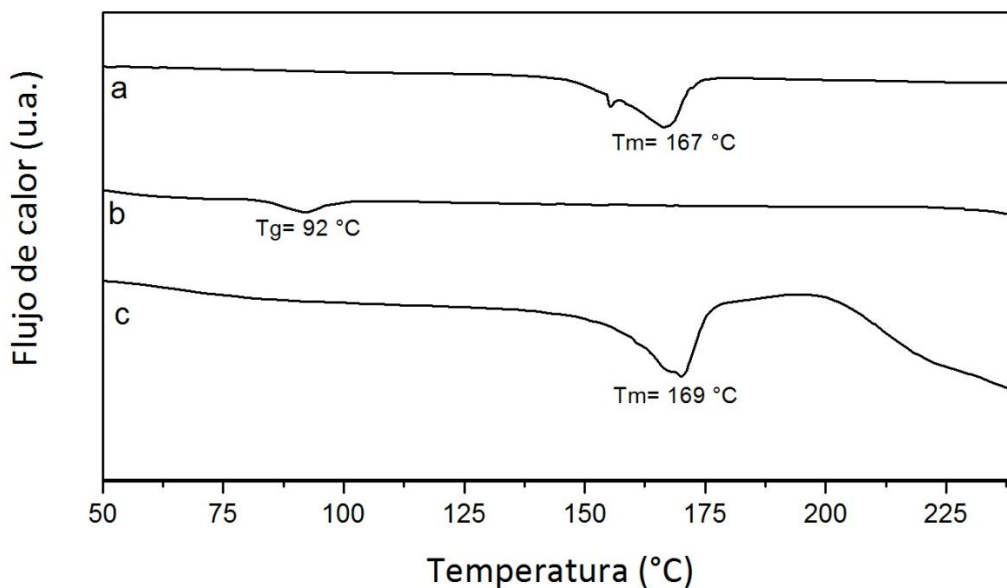


Figura 5.26 Termogramas DSC correspondientes a: (a) PP, (b) poli (metacrilato de glicidilo), (c) PP-g-GMA.

Tabla 11. Valores teóricos y experimentales de temperatura de transición vítrea y puntos de fusión para PP, PGMA y PP-g-GMA.

Muestra	Tg (°C) teorico	Tg (°C) exp	Tm (°C) teorico	Tm (°C) exp
PP	-15*	--	170*	167
PGMA	74*	92	274-280*	
PP-g-GMA	--	--	--	169

*Ref. (81)

5.4.3 Caracterización por TGA

Se realizó el análisis termogravimétrico para el injerto obtenido y los polímeros puros. Los termogramas se muestran en la Figura 5.27. También se presenta la temperatura al 10% de pérdida en peso para cada sistema (Tabla 12).

El polipropileno comienza a descomponerse aproximadamente a los 410 °C y se degrada a 440 °C debido a que los enlaces entre metilos y metilenos le confieren mayor estabilidad en comparación con el poli (ácido acrílico) que al tener un grupo carbonilo en su estructura sufrirá una descarboxilación lo que conlleva a una súbita pérdida de peso.

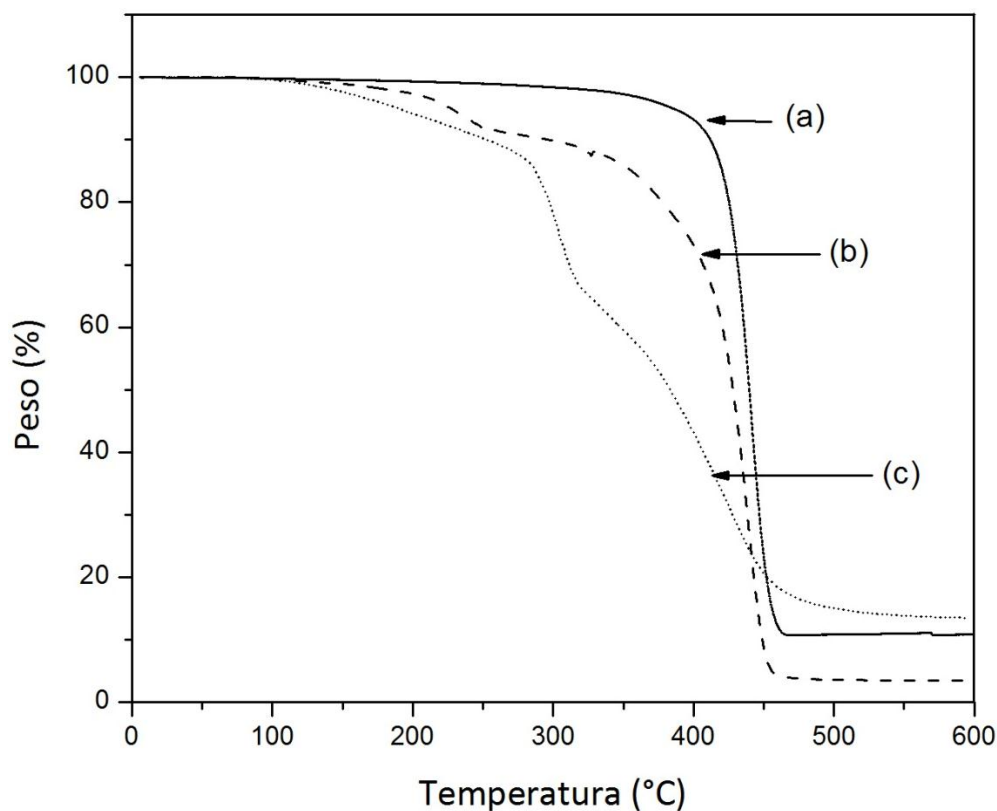


Figura 5.27 Termogramas de calorimetría diferencial de barrido correspondientes a (a) PP, (b) copolímero de injerto PP-g-AAc 53%, (c) poli (ácido acrílico).

Tabla 12. Temperaturas al 10% de descomposición para PP, poli (ácido acrílico) y PP-g-AAc.

Muestra	10% perdida peso
PP	410°C
pAAc	254°C
PP-g-AAc	293°C

En el caso del poli (ácido acrílico) se observa la pérdida del 10% en peso alrededor de 254 °C, aunque comienza a perder peso alrededor de 100 °C debido a que el PAAc tiene un carácter hidrofílico y esta pérdida de masa se atribuye a las moléculas de agua absorbidas en el sistema. De acuerdo con lo reportado por Rangaraj⁽⁸³⁾ la curva de TG del PAAc muestra tres etapas de descomposición en los siguientes intervalos: 50-180, 180-350 y de

350-450°C. La primera etapa de descomposición es atribuida a la pérdida de agua absorbida por el polímero, la segunda se debe a la descarboxilación, que ocurre simultáneamente con la eliminación de agua (Figura 5.28) y la última etapa se relaciona con la ruptura de las cadenas principales de polímero.

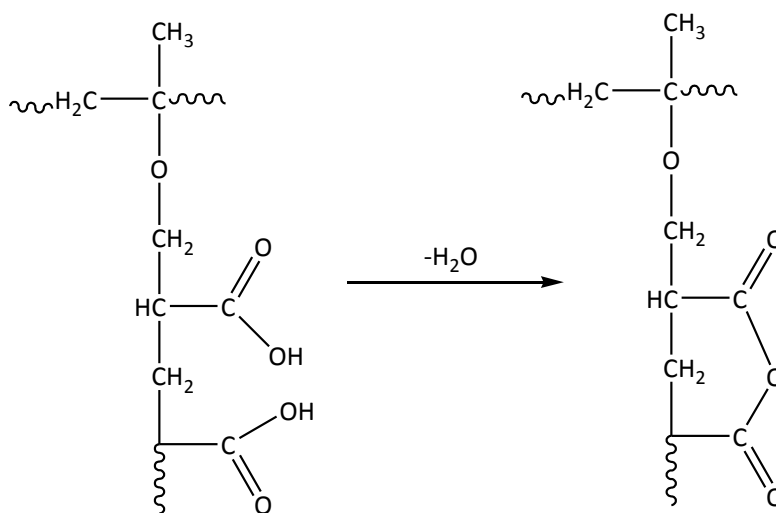


Figura 5.28 Reacción de deshidratación entre los grupos carboxilo de PP-g-AAc.

El copolímero de injerto (PP-g-AAc) presentó una temperatura de descomposición de alrededor de 430 °C. El termograma del copolímero se encuentra entre el de los homopolímeros correspondientes, lo cual indica una estabilidad térmica intermedia para el copolímero.

La disminución en la estabilidad térmica con respecto al polipropileno se puede atribuir a la menor estabilidad del copolímero; es decir, al introducir cadenas de poli (ácido acrílico) la cristalinidad del polipropileno se ve disminuida y, por lo tanto, la estabilidad térmica también. Aparentemente la presencia de poli (ácido acrílico) sobre la matriz de polipropileno reduce la estabilidad térmica del polipropileno en poco más de 100 °C, aunque esto no es de gran relevancia para las posibles aplicaciones.

A continuación se presentan los termogramas obtenidos con el metacrilato de glicidilo (Figura 5.29) así como la temperatura al 10% de pérdida en peso (Tabla 13).

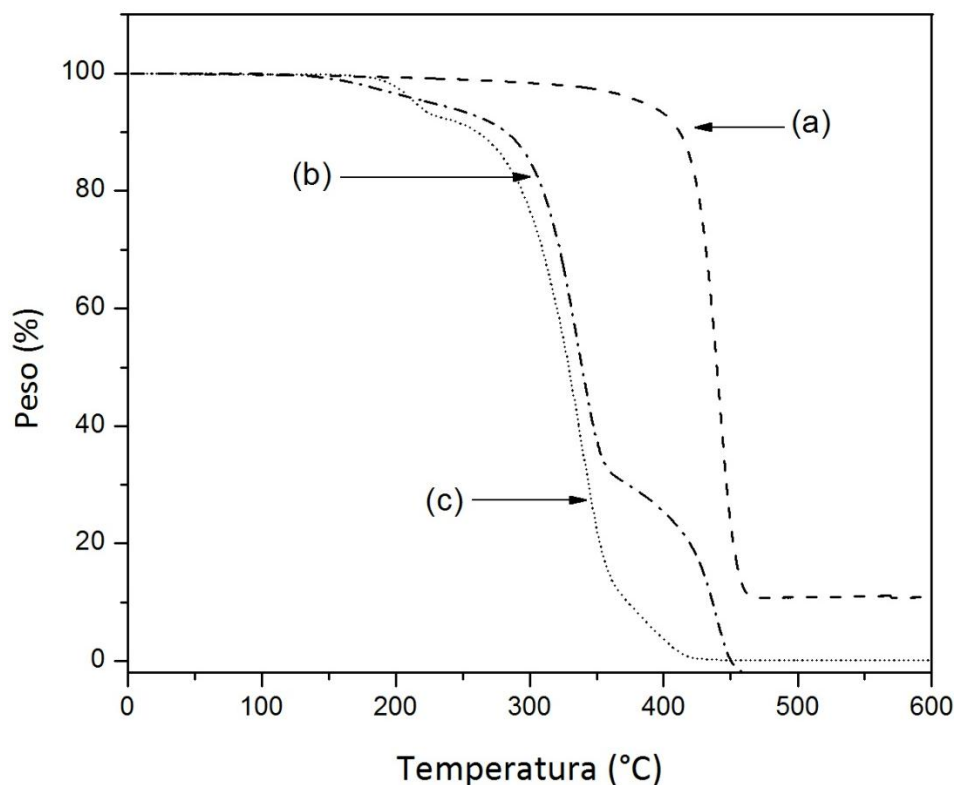


Figura 5.29 Termogramas de calorimetría diferencial de barrido correspondientes a (a) PP, (b) Copolímero de injerto PP-g-GMA 280%, (c) Poli (metacrilato de glicidilo).

Tabla 13. Temperaturas al 10% de descomposición para PP, poli (metacrilato de glicidilo) y PP-g-GMA.

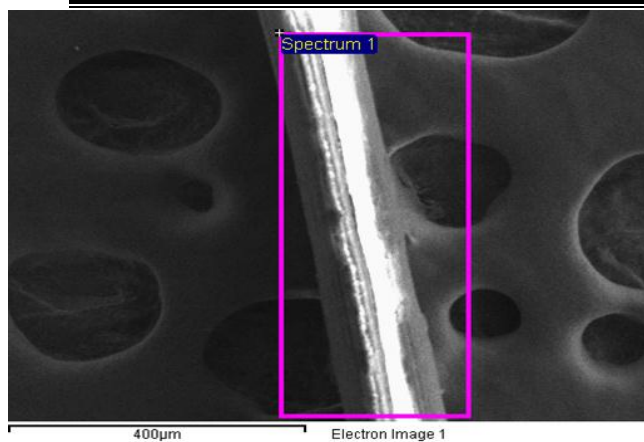
Muestra	10% perdida peso
PP	410°C
pGMA	260°C
PP-g-GMA	285°C

El poli (metacrilato de glicidilo) muestra dos etapas de descomposición (de acuerdo a lo reportado por Ananthalakshmi⁽⁸⁴⁾ la primera en el intervalo de 200-283°C que se asocia con la despolimerización, principalmente de las cadenas insaturadas y la segunda en 283-420°C atribuida a la descomposición del éster y a la escisión de las cadenas principales.

La pérdida de peso en las muestras injertadas comienza en aproximadamente 180 °C antes que en el PP. Esta característica puede ser asignada a la pérdida del poli (GMA) injertado en la superficie del PP.

5.4.4 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

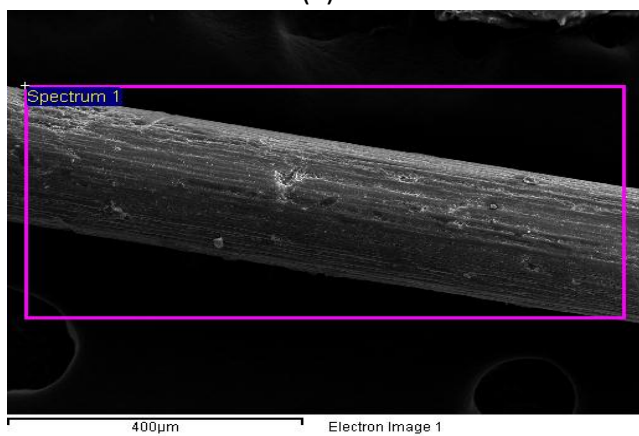
Mediante la microscopia electrónica de barrido se observó la morfología superficial. Las imágenes que se presentan en la Figura 5.29 corresponden a las micrografías obtenidas con electrones secundarios para los hilos.



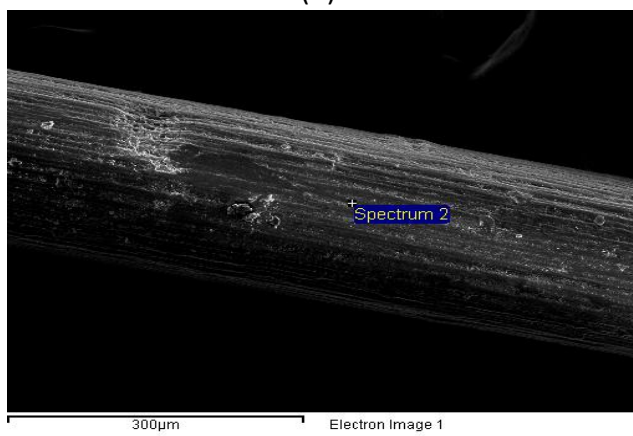
1 (a) PP



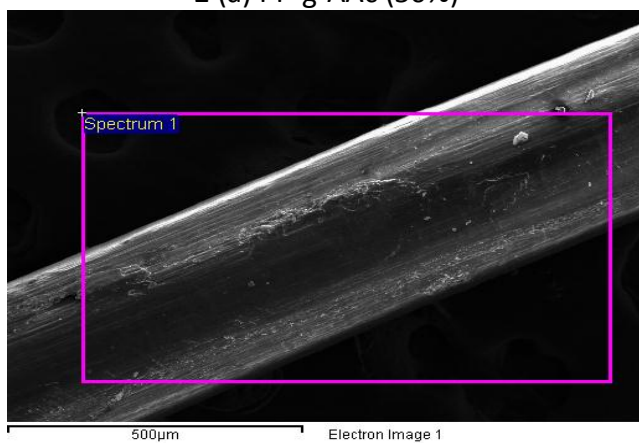
1 (b) PP



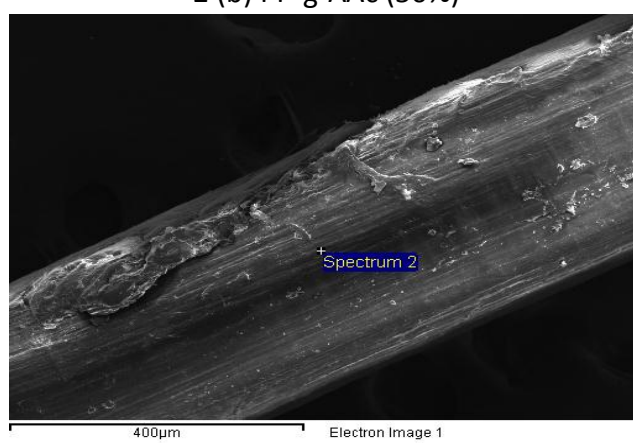
2 (a) PP-g-AAc (50%)



2 (b) PP-g-AAc (50%)



3 (a) PP-g-GMA (477%)



3 (b) PP-g-GMA (477%)

Figura 5.29 Micrografías SEM para (a), (b) Polipropileno; (c), (d) PP-g-AAc; (e), (f) PP-g-GMA.

La morfología de la mayor parte de los hilos presenta una superficie con aspecto muy uniforme, excepto en los hilos injertados con GMA, en el cual se aprecia la presencia de una fractura.

Para estudiar la composición de los copolímeros de injerto, se llevó a cabo un análisis elemental por espectroscopia de dispersión de energía (EDS). En la Tabla 9 se muestra la contribución en porcentaje atómico de los elementos incorporados en los hilos de sutura.

Cabe destacar que los datos presentados en la Tabla, son el resultado del análisis puntual en una región de la superficie del material.

Tabla 14. Composición elemental de los copolímeros de injerto

Composición de los hilos (% atómico)			
Elemento	PP	PP-g-AAc	PP-g-GMA
C	89.08	66.12	61.88
O	9.59	33.62	37.49

Se observan en la Tabla 9 los porcentajes de O y C en los copolímeros obtenidos. Se puede apreciar que el polipropileno presenta un contenido muy bajo de oxígeno, debido a que su estructura no lo contiene. En el caso de las muestras de polipropileno injertado se observa claramente una disminución en la proporción de carbono y un aumento en la cantidad de oxígeno presente en la muestra, lo cual se atribuye a que efectivamente se realizó el injerto y no solo ocurrió una adsorción de los monómeros.

Capítulo 6

Conclusiones

Se llevó a cabo con éxito la funcionalización de los hilos de sutura, mediante la síntesis de los copolímeros de injerto de PP-g-AAc y PP-g-GMA usando radiación ionizante, mediante el método de pre-irradiación oxidativa.

Se comprobó que el porcentaje de injerto obtenido es dependiente de distintos parámetros como la dosis de irradiación, concentración de monómero, temperatura y tiempo de reacción.

Las mejores condiciones para obtener excelentes porcentajes de injerto usando ácido acrílico como monómero fueron: dosis de irradiación 40 kGy; concentración de monómero, 50% v; temperatura 50 °C y un tiempo de reacción de 3 horas, respectivamente.

De igual manera las mejores condiciones para obtener excelentes porcentajes de injerto usando metacrilato de glicidilo como monómero fueron: dosis de irradiación de 40 kGy; concentración de monómero de 20%; temperatura 60 °C y tiempo de reacción de 4 h

Los espectros obtenidos mediante FT-IR-ATR confirmaron la obtención de los injertos planteados en los objetivos de este trabajo, ya que se detectaron las bandas correspondientes a los grupos funcionales contenidos en los monómeros.

Los copolímeros obtenidos presentaron buena estabilidad térmica, similar a la del polipropileno.

La presencia de un monómero iónico como el ácido acrílico en la cadena polimérica resulta en un incremento en el hinchamiento porque los iones son más fuertemente solvatados.

Se determinó el pH crítico del copolímero PP-g-AAc por hinchamiento a distintas temperaturas (25 y 37°C) y valores de pH, encontrándose valores entre 5-6, los cuales son cercanos al pH corporal.

Se encontró mediante el análisis termogravimétrico la resistencia térmica de los materiales y que estos se degradan a temperaturas cercanas a la de fusión del polipropileno (167 °C).

La estabilidad térmica de los copolímeros es muy similar a la del polipropileno. No hubo diferencia significativa entre la temperatura de fusión del polipropileno y la de los copolímeros de injerto.

Mediante la microscopia electrónica de barrido se determinó que no hay diferencia significativa entre la morfología del PP y la del PP injertado.

Estos sistemas pueden ser considerados a futuro en aplicaciones de liberación de fármacos.

Referencias

1. Callister W. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Vol. 2. Ed. Reverté. 114-122 Barcelona, (1998).
2. Hu S. Surface Grafting of polyester fiber with chitosan and the antibacterial activity of pathogenic bacteria. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 86, 2977–2983, (2002).
3. Gupta B. Preparation of antimicrobial sutures by preirradiation grafting of acrylonitrile onto polypropylene monofilament. III. Hydrolysis of the grafted Suture. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 94, 2509–2516, (2004).
4. Contreras A. Radiation grafting of N,N'-dimethylacrylamide and N-isopropylacrylamide onto polypropylene films by two step method. *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 77, 936-940, (2008).
5. Hegazy, E. Kinetic study of preirradiation grafting of acrylic acid onto poly(tetrafluoroethylene-perfluorovinylether) copolymer. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 22,597-604, (1984).
6. Shantora V. Separation of liquid mixtures by using polymer membranes. III. Grafted poly (vinyl alcohol) membranes in vacuum permeation and dialysis. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 26, 3223–3243, (1981).
7. Binh D. The effect of concentration of acrylic acid, dose rates and temperature on preirradiated graft of natural rubber-based thermoplastic elastomer. *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 53, 177-180, (1998).
8. Edmiston C. Bacterial adherence to surgical sutures: can antibacterial-coated sutures reduce the risk of microbial contamination? *J. Am. Coll Surg.*, Vol. 203, 481-489, (2006).
9. Masao T. Radiation-induced graft polymerization of glycidyl methacrylate onto PE/PP nonwoven fabric and its modification toward enhanced amidoximation. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 105, 1551–1558, (2007).
10. Nava C. Modification of polyethylene films by radiation grafting of glycidyl methacrylate and immobilization of β -cyclodextrin. *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 78, 19–24, (2009).
11. Hiemenz P. Polymer Chemistry-the basic concepts. *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.*, 22, 509–510, (1984).

12. Matyjaszewski, K. Handbook of Radical Polymerization. Wiley J. USA. 1-17, (2002).
13. <http://www.innovateus.net/innopedia/what-process-polymerization>
14. Elias H. Macromolecules, Volume 2: Industrial Polymers and Syntheses. Wiley, Federal Republic of Germany, 32-34, (2007).
15. Fried J. Polymer Science and Technology. Prentice-Hall Inc. Chapter 3. New Jersey, (1995).
16. Stevens M. Polymer Chemistry: an Introduction. Addison-Wesley, Educational Publishers Inc, (1975).
17. Craver D. Applied Polymer Science. History of Polymeric Materials. Elsevier (2000).
18. Katime I. Química Física Macromolecular. Vol. 1, Servicio Editorial Universidad del País Vasco. Bilbao, (1994).
19. Seymour R. Introducción a la Química de los Polímeros. Editorial Reverte. España, (1998).
20. Wojciechowski S. Intelligent materials. Archives of Metallurgy and Materials. Vol. 49 Issue 4, 723-734, (2004).
21. Duncan R. The era of polymer therapeutics. Adv. In polymer Science Part C. 57: 51-101, (1984).
22. Ringsdorf H. Structure and properties of pharmacologically active polymers. J. polym. sci., C Polym. symp. Vol. 51, 135-153, (1975).
23. Almeida H. Amaral M. Temperature and pH stimuli-responsive polymers. J. of App. Pharmaceutical Sc. Vol. 02, 01-10, (2012).
24. Hoffman A. Environmentally sensitive polymers. MRS Bull. Vol. 16, Issue (9), 42-46, (1991).
25. Aguilar M. Smart polymers and their applications as biomaterials. Topics in Tissue Engineering. Eds. N Ashammakhi, R Reis & E Chiellini., Vol. 3, Chapter 6, (2007).
26. Rogovina L. Structure and properties of block-copolymers and their solutions. Russ. Chem. Rev. Vol. 46, No.10., 1871-1902, (1997).
27. Jeon H. Shape memory and nanostructure in poly(norbornyl-POSS) copolymers Polym Int. Vol. 49, Issue 5., 453-457, (2000).
28. Wang M. Compositional heterogeneity, thermostable, and shape memory properties of ethylene oxide. J Appl Polym Sci. Vol. 69, Issue 5., 947-955, (1998).
29. Koerner H. Remotely actuated polymer nanocomposites. Nature Materials. Vol. 3., 115-120, (2004).
30. Schmaljohann D. Thermo and pH responsive polymers in drug delivery. Adv. Drug Deliv Rev. Vol. 58, Issue 15., 1655-1670, (2006).

31. Qiu Y. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Adv. Drug Deliv Rev.* Vol. 53, Issue 3., 321-339, (2001).
32. Hruby M. New bioerodable thermoresponsive polymers for possible radiotherapeutic applications. *J Controlled Release.* Vol. 119, Issue 1., 25-33, (2007).
33. Miyata T. Stimulti-sensitivites of hydrogels containing phosphate groups. *Macromol. Chem. Phys.* Vol. 195, Issue 4., 1111-1120, (1994).
34. El-Kamel A. Preparation and evaluation of ketoprofen floating oral delivery system. *Int J Pharm.* Vol. 220, Issues 1-2., 13-21, (2001).
35. <http://eudragit.evonik.com/product/eudragit/en/Pages/default.aspx>
36. Griffith L. Polymeric Biomaterials. *Acta mater.* Vol. 48, No. 1., 263-277, (2000).
37. Chen J. Grafting polymerization of acrylic acid onto preirradiated polypropylene fabric. *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 52. 201-206, (1998).
38. Naguib H. Gamma radiation induced graft copolymerization of vinylimidazole-acrylic acid onto polypropylene films. *Polymer Testing.* Vol. 22., 825–830, (2003).
39. Shalini S. Plasma Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Polypropylene Monofilament. *J. Appl. Polym. Sc,* Vol. 107, 324–330, (2008).
40. Choi Y. Adsorption of Pb and Pd on polyethylene membrane with amino group modified by radiation-induced graft copolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 71 643–650, (1999).
41. Sokker H, Radiation-induced grafting of glycidyl methacrylate onto cotton fabric waste and its modification for anchoring hazardous wastes from their solutions. *J Hazard Mater.* Vol. 168., 137–144, (2009).
42. Bartralot S. Materiales de sutura en Cirugía Dermatológica. *Piel;* Vol. 16., 113-116, (2001).
43. Bellón J. Aplicabilidad clínica del estudio experimental de implantes de politetrafluoruroetileno y polipropileno en pared abdominal. *Cir Es.* Vol. 58., 17-112, (1995).
44. Camacho F. Instrumental y material de sutura. *Cirugía Dermatológica.* Grupo Aula Médiac, S.A., Madrid, 71-82, (1995).
45. Edmiston C. Bacterial Adherence to Surgical Sutures. *J Am Coll Surg.* Vol. 203, Issue 4., 481-489, (2006).
46. Norma Oficial Mexicana NOM-067-SSA1-1993
47. Moy RL. A review of sutures and suturing techniques. *J Dermatol Surf Oncol.* Vol. 18., 785-795, (1992).

48. Barredo C. Materiales de suturas y mallas. Cirugía Digestiva, F. Galindo. Enciclopedia de Cirugía Digestiva. Vol I. (Monografía en Internet). Pág. 1-13. Disponible en: <http://www.sacd.org.ar/tomouno.htm> , (2009).
49. Van Winkle J. Considerations in the choice of suture material for various tissues. Surg Gynecol Obstet. Vol. 135., 26-113, (1972).
50. San Roman J. Polímeros biodegradables en medicina: aplicaciones biomédicas y aportaciones en procesos de regeneración tisular. Revista de Plásticos Modernos. Vol. 77., 60-70, (1999).
51. Zieren J. Adhesions After Intraperitoneal Mesh Repair in Pigs: Prolene™ vs.Vypro™. J Laparoendosc Adv Surg Tech A. Vol. 12, Issue 4., 249 -252, (2002).
52. Clough R. Irradiation of Polymers. ACS Symposium Series No. 475. American Chemical Society, August 26-31 Washington DC, (1996).
53. Choppin G. Nuclei and Radioactivity. W.A Benjamin Inc, (1964).
54. Carswell D. Introduction to Nuclear Chemistry. J. Chem. Educ. Vol. 44, Issue 11. 701, (1967).
55. Reichmanis E. The effects of Radiation on High-Technology Polymers. ACS Symposium Series. Vol. 381, Chapter 1, pp 1-13, (1989).
56. Cleland M. Applications for radiation processing of materials. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. Vol. 208., 66–73, (2003).
57. Rosiak J. Radiation polymerization in solution. Advances in radiation chemistry of polymers. International Atomic Energy Agency (IAEA), Austria. Pag: 41-60, (2004).
58. Koichi K. Polymer surface with graft chains. Prog. Polym. Sci. Vol. 28., 209–259, (2003).
59. Hamann K. Los plásticos y la química macromolecular. Ed. Gustavo Gil, Barcelona págs.: 40, 82, (1965).
60. Pinner, S.H. Enhancement of radiation-induced cross-linking of polyvinyl chloride. Nature. Vol. 183. 1108-1109, (1959).
61. Chapiro and Matsumoto. Influence de la température sur le greffage du styrène sur des films de polytetrafluoroéthylène et de poly(chlorure de vinyle) par la méthode radiochimique directe. J. Pol. Sci. Vol. 57, 743-761, (1962).
62. Chapiro, A. J. Chem. Phys. 52,246, (1955).
63. Hoffmann, A. Irradiation grafting of styrene to high pressure and low pressure polyethylene films. J. Pol. Sci. Vol. 34., 461-480, (1959).
64. Kost J. Responsive polymeric delivery systems. Adv Drug Deliv Rev. Vol. 46., 125–148, (2001).

65. Reichmanis, O. The effects of radiation on high technology of polymers. ACS Symposium Series, Vol. 381, (1939).
66. Charlesby A. Preliminary observations of a new class of sensitizers for crosslinking polyolefins. Radiation Phys. Chem. Vol. 4., 107, (1972).
67. Wilson J. Radiation chemistry of monomers. Polymers and plastics. U.S.A. Marcel Dekker, Inc. 477, (1974).
68. Makhlis F. Radiation physics and chemistry of polymers. J. Chem. Educ., Vol. 53, p 138, (1976).
69. Silverstein R. Identificación Espectrométrica de compuestos orgánicos. Ed. Diana. México, pág. 210-218, (1980).
70. McNaughton J. Calorimetría Diferencial de Barrido. Perkin Elmer Corporation. Norwalk Connecticut, USA, (1975).
71. Llorente M. Técnicas de caracterización de polímeros. UNED, Madrid. Pp:227-229, (1991).
72. Albella J. Introducción a la ciencia de materiales. Volumen 20 de textos universitarios Series. CSIC-Dpto. de Publicaciones. España, pág. 377-431, (1993).
73. Hatakeyama, T. Thermal analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science. 2nd ed. Wiley. England, pág: 45-58, (1994).
74. Skoog D. Principios de Análisis Instrumental. Cengage, 6^a ed. México, (2008).
75. Otazo E. Fundamentos de la ciencia y tecnología de los materiales. Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de la Habana. Ediciones OCPI. La Habana, (1997).
76. Smith F. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. 3^a Edición Mc Graw-Hill. España pp. 117-119, (2001).
77. Adurafimihan A. Gamma-irradiation induced property modification of polypropylene. International Journal of Physical Sciences Vol. 5, pp. 960-967, (2010).
78. Gaylord N. Radiation chemistry of polymeric systems. J. Polym. Sci. A Gen. Pap., 1: 2237, (1974).
79. Harrison D. Techniques for the analysis of crosslinked polymers. Macromol. Chem. Phys. Vol. 4, 481-549, (1985).
80. Huges D. Sorption of water vapor by water-soluble polymers: Kinetic, equilibrium, and glass temperature data. J. Polym. Sci. Vol. 22, 509, (1956).
81. Polymer Data Handbook. Copyright © by Oxford University Press, Inc, (1999).
82. Srinivasa R. Functionalization of isotactic polypropylene with acrylic acid in the melt. Eur. Polym. J. Vol. 32, No. 6, 695-700, (1996).
83. Rangaraj A. Synthesis and Characterization of some water soluble polymers, J. Appl. Polym Sci. Vol. 66, 45-56, (1997).

84. Ananthalakshmi N. Thermal behaviour of glycidyl methacrylate homopolymers and copolymers. *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 58., 533-539, (1999).