



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO  
DE INJERTO DE N-VINILCAPROLACTAMA EN  
QUITOSANO MEDIANTE RADIACIÓN Y CON  
POTENCIAL APLICACIÓN EN SISTEMAS DE  
LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICO**

PRESENTA

**JOSÉ ÁNGEL MONTES MARTÍNEZ**



MÉXICO, D.F.

2014



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.

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesor: JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO

VOCAL: Profesora: SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

SECRETARIO: Profesora: YOLANDA JOSEFINA CASTELLS GARCÍA

1<sup>er</sup>SUPLENTE: Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

2<sup>do</sup>SUPLENTE: Profesor: FILIBERTO RIVERA TORRES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: **LABORATORIO DE QUÍMICA DE RADIACIONES EN MACROMOLÉCULAS, INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

---

**Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua**

SUPERVISOR TÉCNICO:

---

**Dra. Alejandra Ortega Aramburu**

SUSTENTANTE:

---

**José Ángel Montes Martínez**

---

# Índice

Índice .....	I
Índice de Figuras.....	VII
Índice de Esquemas.....	XII
Índice de Tablas.....	XIII
Abreviaturas .....	XIV
1.Introducción .....	1
2.Objetivos.....	5
2.1.Objetivo general .....	5
2.2.Objetivos particulares .....	5
3.Generalidades .....	7
3.1.Polímeros.....	7
3.1.1.Breve reseña histórica.....	7
3.1.2.Definiciones generales.....	8
3.1.3.Clasificación de los polímeros .....	11
3.1.3.1.Según su origen.....	11
3.1.3.2.Según su composición química .....	11
3.1.3.3.Según su estructura .....	12



---

3.1.3.4.Según su comportamiento térmico .....	13
3.1.3.5.Según la composición de sus monómeros.....	13
3.1.4.Mecanismos de polimerización.....	14
3.1.4.1.Policondensación.....	15
3.1.4.2.Poliadición.....	16
3.1.4.2.1.Polimerización radicalaria .....	17
3.1.4.2.2.Polimerización iónica .....	20
3.1.4.2.2.1.Polimerización catiónica .....	21
3.1.4.2.2.2.Polimerización aniónica .....	22
3.1.5.Estructura molecular .....	23
3.1.5.1.Estructura supramolecular.....	24
3.1.5.1.1.El estado amorfo .....	25
3.1.5.1.2.El estado cristalino.....	26
3.2.Radiación .....	28
3.2.1.Clasificación de las radiaciones .....	29
3.2.1.1.Radiación no ionizante .....	30
3.2.1.2.Radiación ionizante .....	30
3.2.1.2.1.Radiactividad .....	30



---

3.2.2. Interacción de la radiación con la materia .....	32
3.2.2.1. Ionización específica .....	33
3.2.3. Fuentes de radiación $\gamma$ .....	38
3.2.4. Efectos de la radiación en polímeros .....	39
3.2.4.1. Injerto .....	40
3.2.4.1.1. Método directo .....	41
3.2.4.1.2. Método de preirradiación .....	42
3.2.4.1.3. Método de preirradiación oxidativa .....	42
3.2.4.2. Entrecruzamiento o reticulación .....	43
3.2.4.3. Degradación .....	44
3.2.5. Unidades de interacción de la radiación ionizante con la materia .....	45
3.3. Polímeros inteligentes .....	46
3.3.1. Hinchamiento de polímeros .....	47
3.3.1.1. Equilibrio de hinchamiento en copolímeros de injerto .....	47
3.3.2. Sensibilidad a cambios de pH .....	48
3.3.2.1. Quitosano (CS) .....	49
3.3.3. Sensibilidad a cambios de temperatura .....	51
3.3.3.1. N-vinilcaprolactama (NVCL) .....	52



---

3.4.Técnicas de caracterización .....	54
3.4.1.Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR) .....	54
3.4.2.Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	56
3.4.3.Análisis termogravimétrico (TGA) .....	57
3.4.4.Viscosimetría .....	58
4.Desarrollo experimental .....	61
4.1.Reactivos .....	61
4.2.Equipos .....	64
4.3.Procedimientos .....	68
4.3.1.Composición química de poli(CS-g-NVCL) .....	68
4.3.2.Síntesis de poli(CS-g-NVCL) por método directo .....	70
4.3.3.Formación de películas por el método de evaporación .....	73
4.3.3.1.Hinchamiento de películas .....	73
4.3.3.1.1.Tiempo de hinchamiento límite .....	73
4.3.3.1.1.1.Determinación por hinchamiento del LCST .....	74
4.3.3.1.1.2.Determinación por hinchamiento del pH crítico .....	75
4.3.4.Caracterización .....	77
4.3.4.1.Viscosimetría .....	77



---

4.3.4.2.FTIR-ATR .....	78
4.3.4.3.DSC .....	78
4.3.4.4.TGA.....	79
5.Resultados y análisis.....	80
5.1.Composición química de poli(CS-g-NVCL).....	80
5.2.Síntesis de poli(CS-g-NVCL) por método directo .....	80
5.2.1.Reacción de injerto de NVCL en CS .....	80
5.2.1.1.Mecanismo de reacción .....	81
5.2.1.1.1.Efecto del disolvente en la copolimerización de injerto.....	84
5.2.1.1.2.Efecto de la dosis de radiación en la copolimerización de injerto.....	85
5.2.1.1.2.1.Degradación y peso molecular promedio del CS .....	86
5.2.1.1.2.2.Polimerización de la NVCL .....	90
5.2.1.1.2.3.Porcentaje de injerto de poli(CS-g-NVCL).....	91
5.2.1.1.3.Efecto de la concentración del monómero en la copolimerización de injerto .....	93
5.2.1.1.4.Efecto de la concentración del polímero en la copolimerización de injerto .....	94
5.3.Formación de películas del poli(CS-g-NVCL) .....	95



{ v }





---

5.3.1.Hinchamiento de películas de poli(CS-g-NVCL) .....	97
5.3.1.1.Tiempo de hinchamiento límite .....	97
5.3.1.1.1.Determinación por hinchamiento del LCST .....	98
5.3.1.1.2.Determinación por hinchamiento del pH crítico .....	100
5.4.Caracterización .....	101
5.4.1.FTIR-ATR.....	101
5.4.2.DSC.....	104
5.4.3.TGA .....	105
6.Conclusiones.....	107
7.Bibliografía .....	108



---

## Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de la 4-vinilpiridina y el homopolímero correspondiente. ....	9
Figura 2. Caucho natural entrecruzado con azufre elemental (vulcanización). ....	10
Figura 3. Representación esquemática de las estructuras poliméricas: A. Lineales; B. Ramificados y C. Reticulados. ....	12
Figura 4. Representación esquemática de: A. Homopolímero y B. Copolímero (B.I. Alternado; B.II. de Bloque; B.III. al Azar y B.IV. de Injerto). ....	14
Figura 5. Reacción de policondensación para obtener el nylon 6,6. ....	15
Figura 6. Mecanismo de iniciación. ....	18
Figura 7. Mecanismo de propagación. ....	19
Figura 8. Mecanismo de terminación: a) dismutación y b) combinación. ....	19
Figura 9. Mecanismo catiónico de iniciación. ....	21
Figura 10. Mecanismo catiónico de propagación. ....	21
Figura 11. Mecanismo catiónico de terminación. ....	22
Figura 12. Mecanismo aniónico de iniciación. ....	22
Figura 13. Mecanismo aniónico de propagación. ....	22



---

Figura 14. Mecanismo aniónico de terminación.....	23
Figura 15. Disposición de cadenas moleculares en una unidad de celda del polisilano. ....	25
Figura 16. Modelos característicos del estado amorfo.....	26
Figura 17. Modelo del estado cristalino según Flory. ....	26
Figura 18. Alcance de penetración de la radiación ionizante.....	33
Figura 19. Efecto fotoeléctrico.....	35
Figura 20. Efecto Compton. ....	36
Figura 21. Producción de pares. ....	37
Figura 22. Copolímero de injerto. ....	40
Figura 23. Método directo.....	41
Figura 24. Método de preirradiación.....	42
Figura 25. Método de preirradiación oxidativa. ....	43
Figura 26. Reacciones de trans-esterificación inter e intramolecular....	44
Figura 27. Representación del hinchamiento en un copolímero de injerto. ....	48
Figura 28. Curvas de hinchamiento en función del pH [29]. ....	49
Figura 29. Estructura de la quitina y del quitosano. ....	50
Figura 30. Estructura de la NVCL.....	52



---

Figura 31. Estructura de la PNVCL. ....	53
Figura 32. Representación de un espectro de infrarrojo. ....	55
Figura 33. Termograma típico de un polímero semicristalino. ....	57
Figura 34. Termograma típico de un estudio termogravimétrico. ....	57
Figura 35. Representación esquemática del Irradiador Gammabeam de Co-60 651-PT [43]. ....	64
Figura 36. Espectrómetro de FTIR-ATR. ....	65
Figura 37. TGA Q50. ....	65
Figura 38. DSC 2010. ....	66
Figura 39. pHmetro. ....	66
Figura 40. Representación esquemática del Viscosímetro Ubbelohde. ...	67
Figura 41. Crisol filtrante. ....	67
Figura 42. Ampolleta de vidrio. ....	67
Figura 43. Disolución de CS y NVCL en ácido acético al 10% en agua. ...	69
Figura 44. Solución de CS/NVCL. ....	69
Figura 45. Solución de CS/NVCL contenida en una ampolleta de vidrio. ....	70
Figura 46. Desgasificación de ampolletas. ....	70
Figura 47. Sellado de ampolletas. ....	71



---

Figura 48. Ampolleta después de irradiar. ....	71
Figura 49. Precipitación del copolímero de injerto. ....	72
Figura 50. Filtración del producto. ....	72
Figura 51. Relación entre la $\eta_{red}$ y la $\eta_{inh}$ con la concentración del polímero, obteniendo con ello la $\blacksquare$ Ecuación de Huggins y la $\blacklozenge$ Ecuación de Kraemer. ....	87
Figura 52. Efecto de la dosis de radiación sobre la viscosidad del CS (0.23 g/dL) en una solución de ácido acético al 10% en agua, a temperatura ambiente. ....	89
Figura 53. Efecto de la dosis de radiación sobre la viscosidad de la NVCL (13.89 g/dL) en una solución de ácido acético al 10% en agua, a temperatura ambiente. ....	90
Figura 54. Efecto de la dosis de radiación en el porcentaje de injerto (%) variando la concentración de la NVCL (A.) y la del CS (B.).....	92
Figura 55. Efecto de la concentración de la NVCL en el porcentaje de injerto (%), a $\blacktriangle$ 30 y $\bullet$ 40 kGy.....	93
Figura 56. Efecto de la concentración del CS en el porcentaje de injerto (%), a $\blacksquare$ 30 y $\bullet$ 40 kGy.....	94
Figura 57. Formación de películas de poli(CS-g-NVCL). ....	96
Figura 58. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de películas de diferente concentración, dosis de radiación y %g: .....	97
Figura 59. Determinación de la LCST en agua destilada para: .....	99



{ X }



---

Figura 60. Determinación del pH crítico en agua destilada para:..... 100

Figura 61. Espectros de infrarrojo del CS, la NVCL, del PNVCL y del poli(CS-g-NVCL)..... 102

Figura 62. Termogramas de DSC del -PNVCL, -CS y -poli(CS-g-NVCL).  
..... 105

Figura 63. Termogramas de TGA del -PNVCL, -CS y -poli(CS-g-NVCL).  
..... 106



---

## Índice de Esquemas

Esquema 1. Tipos de radiación.....	29
Esquema 2. Decaimiento radiactivo de $^{60}\text{Co}$ a $^{60}\text{Ni}$ y posterior estabilización de $^{60}\text{Ni}$ por la emisión de rayos $\gamma$ . ....	39
Esquema 3. Metodología empleada.....	68
Esquema 4. Reacción del copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL).....	80
Esquema 5. Formación de algunas especies activas en el CS. ....	81
Esquema 6. Escisión de cadena polimérica y de apertura de anillo en la estructura del CS por acción de la inestabilidad de las especies activas [45]. ....	82
Esquema 7. Formación de sitios activos y homopolimerización de la NVCL. ....	83
Esquema 8. Formación del copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL).....	84



---

## Índice de Tablas

Tabla 1. Factores determinantes de la cristalinidad.....	28
Tabla 2. Clasificación de los polímeros inteligentes. ....	47
Tabla 3. Grupos sensibles a cambios de pH. ....	48
Tabla 4. Preparación de soluciones buffer.....	76
Tabla 5. Resultados del análisis viscosimétrico, a 25 °C en una solución de ácido acético al 10% en agua de CS.....	86
Tabla 6. Constantes de Huggins ( $K_H$ ) y Kraemer ( $K_K$ ). ....	88





---

## Abreviaturas

$\alpha$	Alpha (tipo de partícula de radiación)
$\beta$	Beta (tipo de partícula de radiación)
$\gamma$	Gamma (tipo de partícula de radiación)
$\omega_c$	Cristalinidad
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca
$\eta_r$	Viscosidad relativa
$\eta_{sp}$	Viscosidad específica
$\eta_{red}$	Viscosidad reducida
$\eta_{inh}$	Viscosidad inherente
%p/v	Porcentaje peso-volumen
%W	Porcentaje de hinchamiento
%g	Porcentaje de injerto
Co-59	Isotopo radiactivo de Cobalto
Co-60	Isotopo radiactivo de Cobalto
Cs-137	Isotopo radiactivo de Cesio
CS	Quitosano
DSC	Calorimetría diferencial de barrido



---

FTIR-ATR	Infrarrojo con Reflectancia Total Atenuada
Gy	Gray-Unidad de dosis de radiación absorbida
G	Razón de dosis
I	Iniciador
ICN	Instituto de Ciencias Nucleares
$K_H$	Constante de Huggins
$K_K$	Constante de Kraemer
LCST	Temperatura crítica inferior de disolución
MHS	Mark-Houwink-Sakurada
$\bar{M}_v$	Peso molecular promedio viscosimétrico
$\bar{M}_w$	Peso molecular promedio en peso
Ni-60	Isotopo radiactivo de Níquel
NVCL	N-vinilcaprolactama
PNVCL	Poli(N-vinilcaprolactama)
Poli(CS-g-NVCL)	Copolímero de injerto de NVCL en CS
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
PET	Polietilentereftalato
$R^*$	Radical libre



---

S.I.U.	Sistema Internacional de Unidades
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_{eb}$	Temperatura de ebullición
$T_m$	Temperatura de fusión en la fase cristalina
TGA	Análisis Termogravimétrico
u.m.a.	Unidad de masa atómica
UCST	Temperatura crítica superior de disolución
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México



---

# 1. Introducción

Los polímeros inteligentes son aquellos que muestran una transición de fase reversible en sus propiedades físicas y/o químicas, en respuesta a pequeños estímulos externos, tales como el pH, temperatura, fuerza iónica, presión, luz, campo eléctrico o magnético, etc.. Los sistemas más importantes y por lo tanto los más estudiados son aquellos sensibles al pH y/o temperatura.

La utilización de polímeros con respuesta a la temperatura y pH para controlar un sistema, ha impulsado en los últimos años el desarrollo de nuevas aplicaciones que se beneficien de las características de este tipo de materiales, principalmente en las áreas de biotecnología, biomedicina e ingeniería. Esto es debido al hecho de que tales sistemas pueden ser aplicables y controlados en condiciones tanto in vitro como in vivo [1-3].

La investigación desarrollada en los últimos años dentro del campo de los polímeros inteligentes a fructificado en importantes avances de ésta tecnología. El éxito de estos materiales dentro de una aplicación específica depende principalmente de la caracterización del mecanismo de adaptación "inteligente" ante el estímulo. Conocer esta información con precisión permite optimizar la respuesta del material inteligente al sistema donde se ha de emplear [4].

El desarrollo de polímeros inteligentes sólo es posible si se cuenta con materiales que reaccionen a los estímulos externos desencadenando una respuesta predecible, reproducible y proporcional a la intensidad de la señal. La dificultad que se plantea en la práctica es que, entre los materiales disponibles en el mercado, pocas veces se consigue encontrar uno que reúna las condiciones adecuadas para hacer frente a



---

las particularidades de cada aplicación. Por lo tanto, el desarrollo de un sistema inteligente se suele iniciar diseñando un nuevo material, que generalmente es un polímero semisintético, sintético o una mezcla de ambos [5,6]. Por ello no es de extrañar, que los científicos, a lo largo de los años, han intentado desarrollar materiales avanzados para superar los retos que se presentan dentro de la evolución de los seres humanos, del planeta y del universo.

De los polímeros inteligentes más utilizados tenemos al quitosano (CS), el cual es un polisacárido de origen natural, con numerosas e interesantes propiedades biológicas tales como biocompatibilidad, biodegradabilidad y propiedades no tóxicas. El quitosano y sus derivados se han convertido en materiales útiles en áreas biomédicas y ambientales. Sin embargo, con el fin de hacer adecuado el polímero para cada aplicación, es necesario realizar modificaciones en su estructura. Una posible modificación es la copolimerización de injerto, la cual puede generar materiales con las propiedades deseadas a través del injerto de una cadena lateral adecuada. De esta manera la copolimerización de injerto se usa comúnmente como un método general para la modificación de polímeros [7].

La Poli(N-vinilcaprolactama) (PNVCL) es otro polímero inteligente que destaca por ser biocompatible, termosensible, no iónico, soluble en agua y de nula toxicidad. Presenta una temperatura crítica inferior de disolución (LCST) alrededor de 32-38°C [8,9], que es cercana a la temperatura fisiológica, lo que le confiere numerosas e interesantes aplicaciones. El PNVCL ha sido ampliamente estudiado como un homopolímero y en una gran variedad de copolímeros.



---

La copolimerización por injerto de monómeros en CS puede introducir propiedades potencialmente deseables ampliando el campo de aplicación debido a la introducción de diferentes tipos de cadenas laterales [10]. Tal injerto puede ser iniciado por reactivos químicos, con rayos ultravioleta o radiación gamma ( $\gamma$ ) [11]. La copolimerización de injerto mediante radiación gamma ( $\gamma$ ) es una técnica bien establecida para la producción de materiales poliméricos que combinan las propiedades químicas y físicas del polímero base con las del monómero injertado [12]. Ésta técnica permite producir nuevos materiales con buenas propiedades. La radiación puede producir un acortamiento de la cadena (degradación), promover la polimerización y copolimerización o generar entrecruzamiento entre las diferentes cadenas. El tamaño, forma o estructura química de los monómeros y/o polímeros favorece alguno de estos fenómenos.

Los campos de aplicación (inmovilización de células , actuadores biomiméticos, control ambiental en contaminantes metálicos y orgánicos, coagulación y floculación, ingeniería de tejidos, tratamiento de heridas y quemaduras, biosensores, liberación controlada de fármacos, cosmética, músculos artificiales, gafas de sol, pantallas planas, textil, etc. [2,13]) de estos materiales son extensos, lo que hace de su estudio un campo muy amplio, sin embargo, pese al gran número de trabajos publicados, no se tiene conocimiento de la síntesis de copolímeros de injerto a base de CS y NVCL mediante radiación gamma ( $\gamma$ ) y existe un conocimiento muy limitado de injertos realizados mediante métodos convencionales (reactivos químicos), es por ello que el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, propuso una línea de investigación en Química de Radiaciones en Macromoléculas, dirigido por la Dra. Guillermina Burillo. Uno de los grupos dentro de ésta línea,



---

trabaja en el desarrollo y caracterización de polímeros inteligentes, entre ellos el CS y la NVCL.

Por lo tanto, éste trabajo se ha centrado en formar un copolímero, injertando N-vinilcaprolactama (NVCL) en quitosano (CS) mediante radiación gamma ( $\gamma$ ) a temperatura ambiente. Se estudiaron los efectos de la concentración del monómero, de polímero y la dosis de radiación en el porcentaje de injerto (%g). Estos nuevos materiales poliméricos se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y viscosimetría. Se realizó un estudio para determinar su sensibilidad al pH y temperatura midiendo el grado de hinchamiento, para evaluar sus posibles aplicaciones en sistemas de liberación controlada de fármacos.



---

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo general

**S**íntesis y caracterización de un nuevo copolímero de injerto de N-vinilcaprolactama en quitosano mediante radiación gamma por método directo que presente respuesta a los estímulos de temperatura y pH con potencial aplicación en sistemas de liberación controlada de fármacos.

### 2.2. Objetivos particulares

- ◆ Síntesis de copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL) mediante radiación gamma por método directo.
- ◆ Análisis del efecto de la concentración del monómero, polímero y de la dosis de radiación en el porcentaje de injerto (%).
- ◆ Caracterización de los copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL) por las técnicas de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y viscosimetría.
- ◆ Formación de películas de los copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL).
- ◆ Determinación del tiempo de hinchamiento límite de los copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL).
- ◆ Determinación de la LCST mediante la técnica de hinchamiento de los copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL).





- 
- ◆ Determinación del pH crítico mediante la técnica de hinchamiento de los copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL).
  - ◆ Evaluar, mediante el análisis de los resultados obtenidos, las posibles aplicaciones del copolímero de injerto de N-vinilcaprolactama en quitosano en sistemas de liberación controlada de fármacos o en otras actividades dirigidas a solventar problemas en el área de salud o ambiental.



---

## 3. Generalidades

### 3.1. Polímeros

#### 3.1.1. Breve reseña histórica

**D**esde la antigüedad, el hombre ha utilizado polímeros naturales como la madera, el cáñamo, las resinas, etc. en multitud de aplicaciones. Los primeros seres humanos aprendieron a procesar, tejer y teñir fibras naturales como la lana, la seda, el lino y el algodón.

El desarrollo de los primeros polímeros, surgió, debido a la necesidad de obtener nuevos tipos de materiales como cauchos, adhesivos, plásticos, fibras y pinturas. Por ejemplo, Charles y Nelson Goodyear transformaron el caucho, un material termoplástico pegajoso, en un elastómero de utilidad (caucho vulcanizado) o en un plástico duro (ebonita).

Uno de los primeros investigadores en el campo de los polímeros fue el químico británico Alexander Parkes, el cual patentó en 1862 un material (parkesina) de aspecto similar al marfil. Dicho producto se obtuvo a partir de nitrocelulosa, sustancia inflamable empleada en la manufactura de explosivos, que fue desarrollada por Schönbein en 1846 combinando celulosa y ácido nítrico. El producto obtenido era duro y frágil, por lo que Parkes le añadió alcanfor, descubriendo así el primer plastificante.

El primer polímero totalmente sintético fue la bakelita, sintetizada por Leo Hendrick Bakeland en 1909. Utilizando cantidades controladas de fenol y formaldehído, obtuvo resinas termoplásticas que podían convertirse en plásticos termoestables. El producto obtenido tenía la propiedad desconocida de termo-endurecerse.



---

En 1942 Standley Kipping logró la primera síntesis de polisilicios o siliconas, su producción se incrementó rápidamente durante la guerra, tanto en su forma líquida (aceites de alta temperatura) como en forma sólida (piezas de motor).

El descubrimiento de nuevos plastificantes permitió en 1943 el inicio de la producción industrial de PVC (policloruro de vinilo), descubierto ya en 1835 por Henri Regnault, pero inservible debido a su dureza y fragilidad.

El desarrollo de la tecnología de los polímeros a partir de la década de 1940 ha sido extremadamente rápido y, en pocas décadas han sustituido en un gran número de aplicaciones a otros materiales de naturaleza metálica y cerámica tradicionalmente utilizados.

Por otro lado, los polímeros sintéticos, han ido substituyendo a polímeros naturales, como el caucho, el algodón y la celulosa, debido a la facilidad de transformación, a sus mejores propiedades mecánicas y a la resistencia frente a la acción de sustancias químicas agresivas.

El uso y aplicaciones de estos materiales crece cada día, por lo que es muy importante conocer estos materiales, no solo por las ventajas que nos ofrecen, sino también por los inconvenientes que causan debido a su acumulación cuando ya no nos son útiles.

### 3.1.2. Definiciones generales

Un **polímero** puede definirse como un material constituido por moléculas o unidades pequeñas que se repiten de una manera más o menos ordenada. También reciben el nombre de **macromoléculas**. De hecho el nombre de estos compuestos ya sugiere su constitución interna, puesto que la palabra polímero deriva de los términos griegos



---

*poli* y *meros*, que significan *mucho* y *partes*, respectivamente. Cuando la molécula está formada por pocas unidades, se habla de un **oligómero**, derivado etimológicamente del término griego oligo que significa poco.

El proceso químico mediante el cual se obtiene un polímero se conoce con el nombre de **polimerización**. En este proceso, el polímero se forma a partir de la unión entre sí de pequeñas moléculas, llamadas **monómeros**. La unión de todas estas pequeñas moléculas dan lugar a una estructura repetitiva en el polímero y la unidad que se repite regularmente a lo largo de toda la molécula, se conoce con el nombre de **unidad monomérica**, por ejemplo el monómero de la poli(4-vinilpiridina) es la 4-vinilpiridina (Figura 1), el cual se repite n-veces a lo largo de toda la cadena.

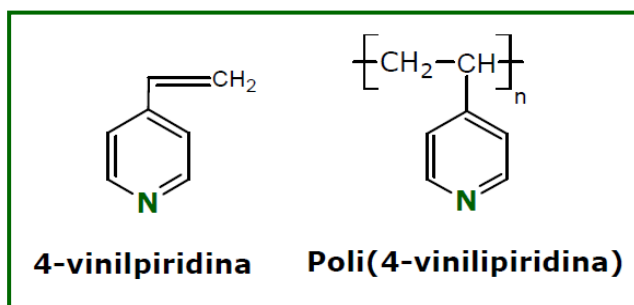


Figura 1. Estructura de la 4-vinilpiridina y el homopolímero correspondiente.

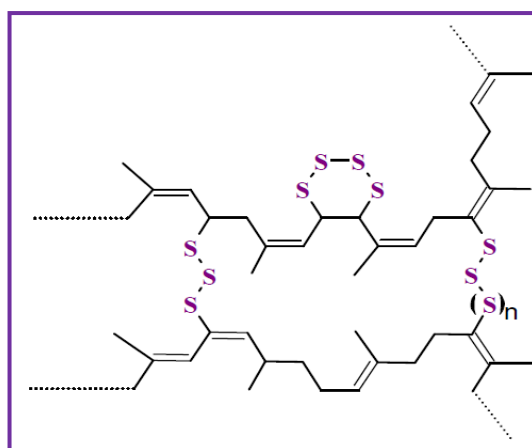
La longitud de la cadena del polímero viene determinada por el número de **unidades monoméricas** que se repiten en la cadena. Esto se llama **grado de polimerización (X)**, y su **peso molecular promedio en número** viene dado por el peso de la unidad monomérica multiplicado por el grado de polimerización.

Para que una sustancia pueda considerarse como monómero, debe poseer dos o más **sitios activos**. Cuando un monómero posee tales sitios activos puede reaccionar con otros monómeros y, por sus



---

sucesivas uniones, se puede formar una cadena **polimérica**. El número de sitios activos que posee un monómero se denomina **funcionalidad** ( $f \geq 2$ ). La funcionalidad está relacionada con el número de **grupos funcionales** presentes en la molécula, así por ejemplo, el ácido acético tiene una funcionalidad de 1, mientras que la etiléndiamina tiene una funcionalidad de 2 y el glicerol tiene una funcionalidad de 3. En el caso de los **alquenos** (grupo vinilo y alilo), el **doble enlace** se considera con una funcionalidad igual a 2. Un monómero que utilice dos enlaces activos para la polimerización de cadenas largas se llama **bifuncional**, el monómero que utilice los tres enlaces activos para formar un material polimérico se denomina **trifuncional**. Cuando la funcionalidad del o de los monómeros que intervienen en una polimerización es de 2 se obtienen polímeros lineales, mientras que si alguno de ellos tiene una funcionalidad superior se obtienen polímeros ramificados o entrecruzados. Un ejemplo de un polímero de una funcionalidad mayor que dos es el caucho, que forma una estructura entrecruzada ya que el crecimiento se puede producir en diferentes direcciones (redes tridimensionales) (Figura 2).



**Figura 2. Caucho natural entrecruzado con azufre elemental (vulcanización).**



---

El tamaño y forma de los polímeros están ligados a sus propiedades; ésta cualidad, les ha conferido aplicaciones que han revolucionado por completo la vida diaria.

### 3.1.3. Clasificación de los polímeros

**E**xisten varias maneras de clasificación de los polímeros que a su vez pueden subdividirse en otras. Las siguientes son algunas de las clasificaciones más comunes.

#### 3.1.3.1. Según su origen

- ◆ Polímeros **naturales**: Son macromoléculas de alto peso molecular que forman parte de la naturaleza (seres vivos, plantas y animales). Por ejemplo, la seda, celulosa, almidón, resinas, las proteínas, el ADN, etc.
- ◆ Polímeros **semisintéticos**: Se obtienen de elementos naturales mediante un proceso de síntesis química; por ejemplo, el caucho vulcanizado, el rayón y el quitosano.
- ◆ Polímeros **sintéticos**: Son obtenidos industrialmente por medio de la polimerización de monómeros específicos; por ejemplo, el polietileno, la poli(N-vinilcaprolactama), el nylon o poliamidas.

#### 3.1.3.2. Según su composición química

- ◆ Polímeros **inorgánicos**: Son aquellos que en sus unidades monoméricas poseen elementos diferentes al carbono tales como fósforo, silicio, germanio, estaño, etc.; por ejemplo, polifosfacenos, polisilanos, poligermanos, etc..



- ◆ Polímeros **orgánicos**: Están constituidos por cadenas hidrocarbonadas o sus derivados; por ejemplo, el PVC y el polietileno.

### 3.1.3.3. Según su estructura

- ◆ Polímeros **lineales** (Figura 3. A.): Los monómeros se enlazan entre sí formando una cadena lineal continua; por ejemplo, el polietileno.
- ◆ Polímeros **ramificados** (Figura 3. B.): Cadenas lineales de monómeros que presentan ramificaciones o cadenas laterales; por ejemplo, el policloruro de vinilo.
- ◆ Polímeros **reticulados** (Figura 3. C.): Implica la formación de una red tridimensional formada por el entrecruzamiento de las diferentes cadenas poliméricas, por ejemplo, la baquelita.

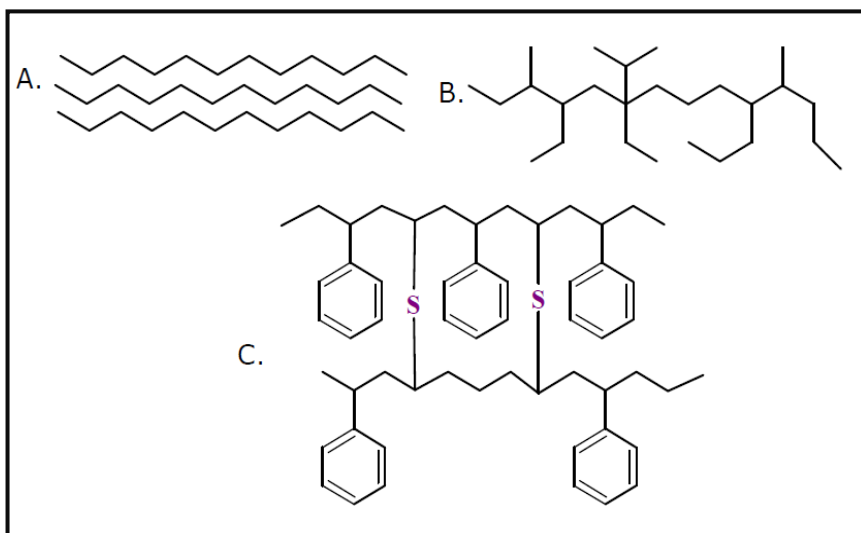


Figura 3. Representación esquemática de las estructuras poliméricas: A. Lineales; B. Ramificados y C. Reticulados.



---

#### 3.1.3.4. Según su comportamiento térmico

- ◆ Polímeros **termoplásticos**: Son polímeros que funden al aumentar la temperatura y pueden ser moldeados fácilmente para darles su forma definitiva, que se estabiliza al enfriar. Este ciclo se puede repetir y permite reciclarlos. El polietileno y polipropileno son termoplásticos que pueden ser fácilmente reciclados. Otro ejemplo es el polietilentereftalato (PET), el cual es muy usado en envases de bebidas y textiles.
- ◆ Polímeros **termoestables ó termofijos**: Son polímeros cuyas cadenas individuales han sido unidos químicamente por enlaces covalentes durante la polimerización o mediante un tratamiento químico o térmico, formando cadenas entrecruzadas. El entrecruzamiento o redes reticuladas resisten el ablandamiento de calor, la fluencia y el ataque de disolvente. Éstas propiedades hacen a los termoestables adecuados para compositos, revestimientos y aplicaciones adhesivas; por ejemplo, resinas epoxi entrecruzadas, poliuretanos, bakelita.

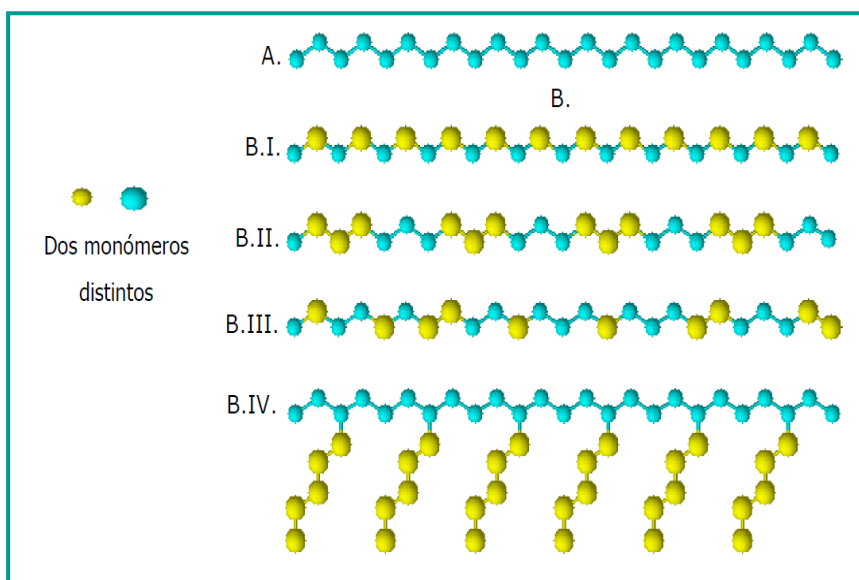
#### 3.1.3.5. Según la composición de sus monómeros

- ◆ **Homopolímero** (Figura 4. A.): Polímero que se forma por la unión de un único monómero.
- ◆ **Copolímero** (Figura 4. B.): Polímero compuesto por la unión de dos o más unidades monoméricas diferentes. Dependiendo del orden en que se distribuyan los distintos monómeros en la estructura, podemos tener un **copolímero alternado** (Figura 4. B.I.), **en bloque** (Figura 4. B.II.), **al azar** (Figura 4. B.III.) ó **de injerto** (Figura 4. B.IV.). En un copolímero alternado, los





monómeros se repiten en forma alternada. En un copolímero en bloque, los monómeros de un mismo tipo están agrupados en una zona de la cadena, al igual que el otro tipo de monómeros. En un copolímero al azar, no existe ningún orden en la repetición de monómeros. Por último, en un copolímero de injerto, la cadena principal está formada por un solo tipo de unidad monomérica y todas las cadenas laterales están constituidas por el otro tipo de unidad monomérica.



**Figura 4. Representación esquemática de: A. Homopolímero y B. Copolímero (B.I. Alternado; B.II. de Bloque; B.III. al Azar y B.IV. de Injerto).**

### 3.1.4. Mecanismos de polimerización

Dependiendo de la forma de polimerización, como ya sugirió Carothers en 1929, las macromoléculas se dividen en dos grandes grupos: polímeros de **adición** y **condensación**, según la reacción proceda por adición a un doble enlace o por condensación entre moléculas polifuncionales.



### 3.1.4.1. Policondensación

Las reacciones de policondensación han sido desde hace varias décadas la vía tradicional de obtención de poliésteres a partir de dioles, diácidos o derivados de ácidos e hidroxiácidos. Éstas proceden por una serie sucesiva de reacciones de condensación entre monómeros bifuncionales; de ahí que se le llame también polimerización por etapas. Por ejemplo, el **nylon 6,6** (Figura 5), se obtiene a partir de la reacción entre la hexametildiamina y el ácido adípico. Para que ambas moléculas se unan, el ácido adípico debe perder un grupo -OH, mientras que la hexametildiamina debe perder un átomo de hidrógeno. Estos átomos eliminados forman agua y se produce, a su vez, la unión entre ambos monómeros (formación del grupo amida). Al reaccionar los monómeros entre sí, dan lugar a dímeros que posteriormente reaccionan entre ellos produciendo cadenas cada vez mayores (trímeros, tetrameros, pentámeros, etc.). Ésta reacción continúa produciéndose hasta que se agota uno de los dos reactivos.

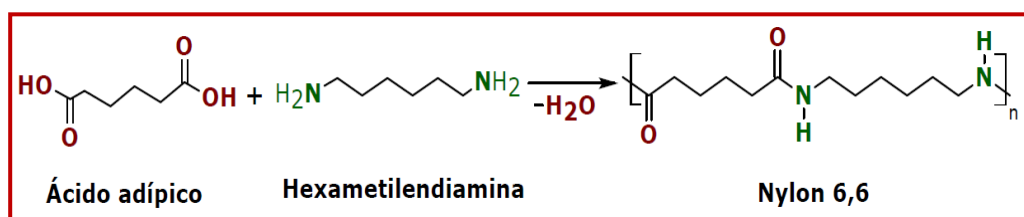


Figura 5. Reacción de policondensación para obtener el nylon 6,6.

No obstante, dicho método presenta una serie de inconvenientes, como son las reacciones a elevadas temperaturas, largos tiempos de reacción, la necesidad de un balance estequiométrico entre los monómeros, etc.. En este caso, la obtención de altas conversiones en la reacción, que nos permitan obtener cadenas poliméricas de alto peso molecular y le confieran a un posible producto unas buenas propiedades mecánicas son



---

poco probables debido a las reacciones colaterales (reacciones de transesterificación intra e intermoleculares) que puedan producirse y a la evaporación del monómero, lo que con llevan a un desbalance estequiométrico entre los reactantes.

### 3.1.4.2. Poliadicción

**E**n los **polímeros de adición**, la fórmula de la unidad estructural es la misma que la del monómero, exceptuando los dobles enlaces que han desaparecido. En tales polímeros no aparecen grupos funcionales en la cadena principal, sino que están formados por la sucesión de átomos de carbono, aunque ciertos grupos funcionales pueden estar presentes como sustituyentes laterales. El polímero se desarrolla mediante la adición continua de monómero a una cadena en crecimiento que contiene un extremo activo, obteniéndose polímeros de peso molecular elevado.

La polimerización en cadena se puede subdividir en polimerización **radicalaria** y polimerización **iónica**, donde las partículas reactivas son radicales libres o iones, respectivamente. En el caso de la polimerización iónica, se subdivide a su vez como **catiónica** o **aniónica**, dependiendo si las especies propagantes son cationes o aniones.

A diferencia de la polimerización por reacción en etapas, **cada paso es dependiente del anterior**, es decir, el mecanismo de reacción procede en cadena con tres etapas bien identificadas: iniciación, propagación y terminación.



---

### 3.1.4.2.1. Polimerización radicalaria

La polimerización por radicales libres es el método más usado cuando utilizamos monómeros de naturaleza vinílica y su mecanismo es el más conocido de todos los de adición. La polimerización implica la adición de radicales libres al doble enlace del monómero llevando a cabo las siguientes etapas:

#### I. Iniciación

La iniciación requiere la **formación de radicales libres (R $\cdot$ )** ( $\cdot\text{NO}_3$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{SnH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}^{\cdot}$ , etc.) que puedan adicionarse al monómero en la etapa de propagación.

Estos pueden generarse por la **descomposición** de un **iniciador (I)** (peróxidos, hidroperóxidos, azocompuestos, etc.), pero además pueden generarse directamente en la propia **molécula** del monómero sin la presencia de un iniciador. En éste segundo caso, los agentes formadores de radicales libres pueden ser la **radiación electromagnética** o la **colisión térmica**.

La existencia de una iniciación térmica pura es difícil de establecer, porque las impurezas (agua, ácidos y alcoholes) pueden participar actuando como un iniciador.

La iniciación fotoquímica puede darse cuando el monómero tiene una banda de absorción suficientemente fuerte. En general, la energía de longitud de onda superior a 200 nm no es suficiente para ionizar el doble enlace, por lo que las foto polimerizaciones transcurren predominantemente por vía radical.



La **radiación de alta energía** produce **especies activas** que pueden ser radicales, cationes o aniones, por lo que la polimerización iniciada por radiación de alta energía puede transcurrir por cualquiera de estos mecanismos. Sin embargo, las especies iónicas generadas son suficientemente estables para iniciar la polimerización a bajas temperaturas, por lo que la polimerización a temperatura ambiente o superior transcurre generalmente por vía radical.

Una vez generados los radicales libres (**R'**), procedentes del iniciador (I), por cualquiera de los métodos que acabamos de describir, la iniciación de la polimerización consiste en el **ataque de R' al monómero** (Figura 6).

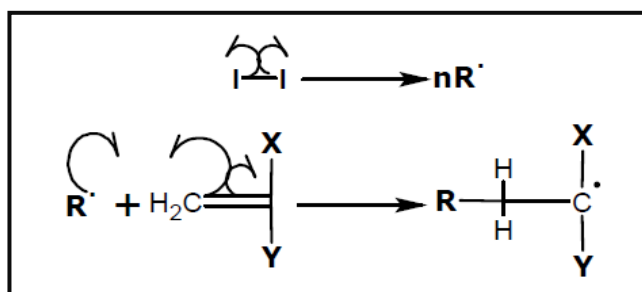


Figura 6. Mecanismo de iniciación.

Lo importante de la etapa de iniciación es que la actividad radicalaria pasa a estar **localizada** en el carbono de la unidad monomérica. Este centro activo monomérico es el que **ataca** de nuevo al monómero en las sucesivas **etapas** de propagación.

## II. Propagación

El primer paso de la propagación es la **reacción** entre un **centro activo** y una **nueva molécula** de monómero, donde dicho centro activo radicalario sigue estando localizado en una unidad monomérica.



En general, la cadena polimérica va creciendo, por el extremo en el cual se encuentra situado el centro activo propagador (Figura 7), hasta que dicho centro se desactiva, en la etapa final de terminación.

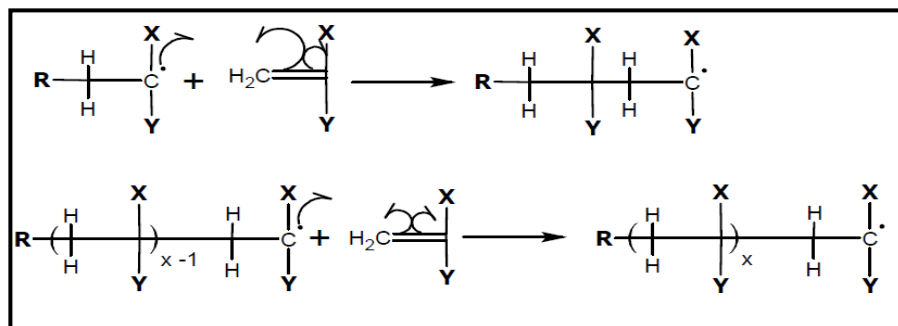


Figura 7. Mecanismo de propagación.

### III. Terminación

Son dos los mecanismos a través de los cuales se pierde la actividad del centro propagador, la **dismutación** o desproporción (Figura 8. a)) y la **combinación** o apareamiento (Figura 8. b)). Ambos son procesos **bimoleculares**, en los cuales dos centros activos se **desactivan** mutuamente por combinación de dos radicales propagantes.

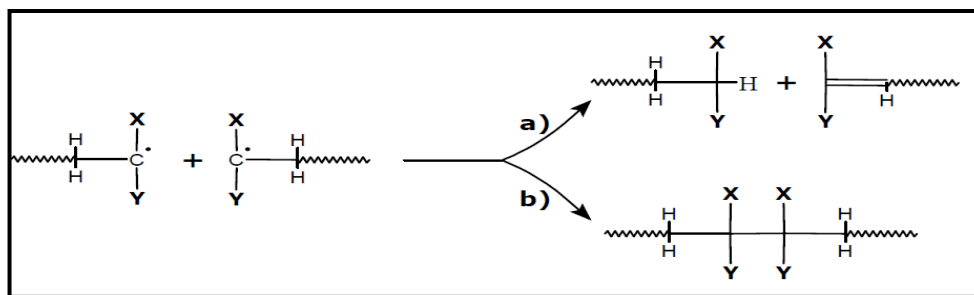


Figura 8. Mecanismo de terminación: a) dismutación y b) combinación.

En la combinación (Figura 8. b)) se unen dos cadenas moleculares para dar una sola de mayor longitud. Es un proceso que ocurre sin energía de activación ya que se trata del apareamiento de dos electrones. En la



---

dismutación (Figura 8. a)) tiene lugar la transferencia de un hidrógeno y es por ello un proceso con energía de activación, cuya velocidad depende de la temperatura. La contribución de éste mecanismo se hace más importante al aumentar la temperatura. La importancia relativa de cada uno de estos dos mecanismos de terminación varía de un monómero a otro.

En cada etapa de terminación las cadenas poliméricas, portadoras de centros activos en sus extremos, pierden dichos centros y se convierten en macromoléculas **inactivas**, cuyo grado de polimerización queda ya determinado. A medida que se suceden estas etapas de terminación, en el medio reaccionante se van acumulando las cadenas de polímero inactivo.

#### 3.1.4.2.2. Polimerización iónica

La polimerización en cadena puede proceder con **iones**, como partículas propagadoras de la cadena, en vez de radicales libres. Estos iones pueden ser **cationes** o **aniones** dependiendo del tipo de iniciador empleado. Sin embargo es conveniente aclarar que no todos los monómeros pueden polimerizar iónicamente; en el caso de la polimerización aniónica sólo lo harán aquellos que sean capaces de estabilizar la carga negativa, es decir monómeros que posean en su estructura grupos atractores de electrones, mientras que los monómeros susceptibles de ser polimerizados cationicamente deben poseer grupos donadores de electrones.



### 3.1.4.2.2.1. Polimerización catiónica

La polimerización catiónica involucra la formación de especies de cargas positivas las cuales son consecutivamente atacadas por el monómero.

Este proceso es **iniciado** con un **catalizador** (ácido de Lewis:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  o  $\text{ZnCl}_2$ ), que a su vez, requiere de un **cocatalizador** (agua o un ácido de Brönsted), el cual actúa como donador de electrones (Figura 9).

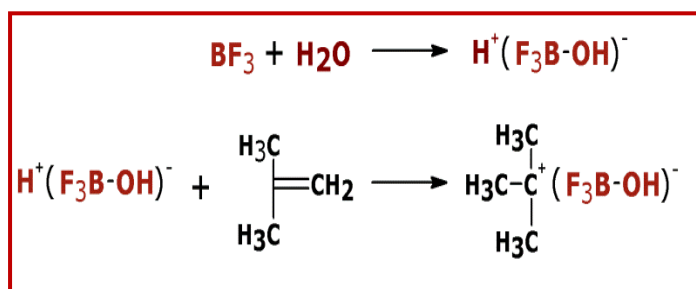


Figura 9. Mecanismo catiónico de iniciación.

El proceso de **propagación** ocurre cuando el par iónico iniciador (que consiste en el carbocatión y su contraión) empieza a crecer por sucesiva incorporación del monómero (Figura 10).

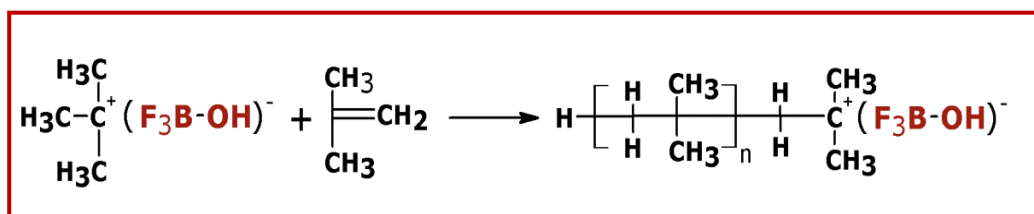


Figura 10. Mecanismo catiónico de propagación.

En general la polimerización catiónica puede sufrir dos reacciones de **terminación**: la expulsión de un protón para generar un **alqueno** o la **combinación** con su contraión (Figura 11).





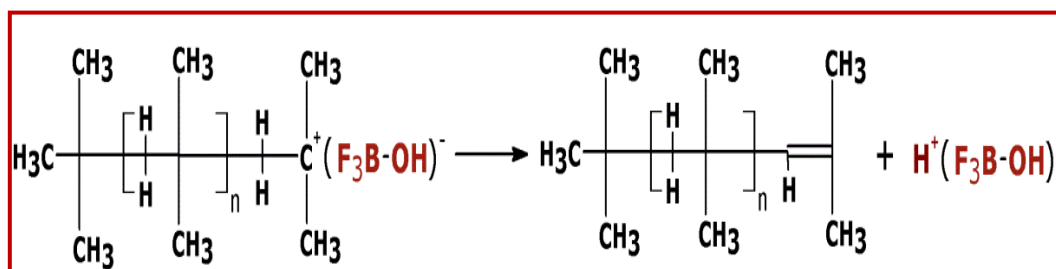


Figura 11. Mecanismo catiónico de terminación.

### 3.1.4.2.2.2. Polimerización aniónica

La polimerización aniónica puede ser **iniciada** con bases (NaOH, KOH y  $\text{KNH}_2$ ), o por compuestos organometálicos donde destacan los alquil litio, y de manera especial el **n-BuLi** y el **sec-BuLi** (Figura 12).

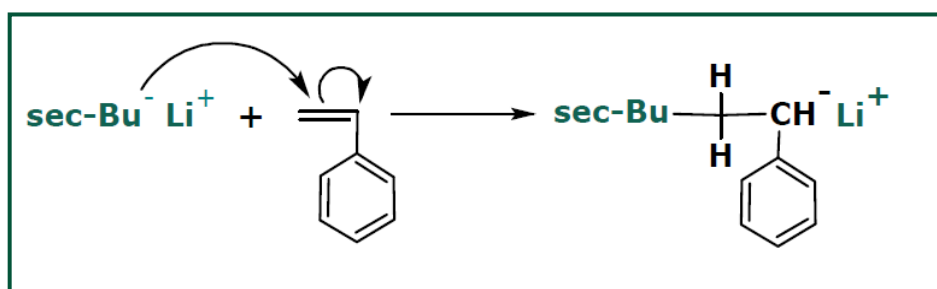


Figura 12. Mecanismo aniónico de iniciación.

Muchas polimerizaciones aniónicas tienen lugar en condiciones en las cuales **no** existen las reacciones de terminación y durante la propagación (Figura 13) se consume la totalidad del monómero quedando los aniones terminales **activos**, aún después de consumirse todo el monómero. Estas polimerizaciones reciben el nombre de polimerizaciones "**vivientes**".

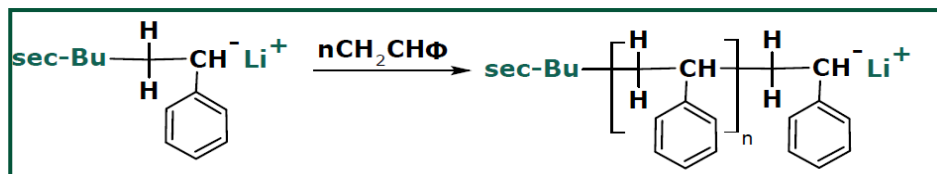


Figura 13. Mecanismo aniónico de propagación.



Estos polímeros "vivos" se pueden **desactivar** (Figura 14) o "matar" añadiendo **agua**, alcohol o ácido. Si se añade una cantidad adicional de monómero, este crecerá sobre los centros activos con el consecuente **aumento** del peso molecular. Si se añade un monómero distinto al primero se obtendrá un **copolímero**.

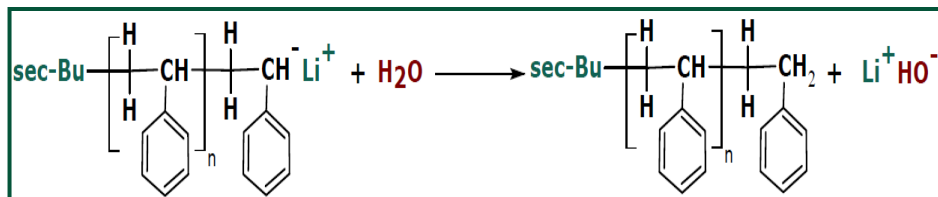


Figura 14. Mecanismo aniónico de terminación.

### 3.1.5. Estructura molecular

Cada polímero tiene una estructura química **determinada**. Esta estructura incluye la composición, la constitución y el peso molecular.

La **composición** está definida por la composición atómica y se expresa mediante el análisis elemental. Los polímeros orgánicos se caracterizan por la presencia inevitable de los átomos de carbono e hidrógeno. Otros átomos frecuentes, denominados heteroátomos, son el oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y ciertos halógenos.

La **constitución molecular** determina de forma inequívoca la identidad de un polímero y comprende la constitución química, la arquitectura de la molécula y la configuración.

El **peso molecular** se define mediante valores promedios, debido al carácter polidisperso que inevitablemente tienen los polímeros. Los pesos moleculares pueden oscilar entre unos cuantos miles y varios



---

millones, y en el caso de los polímeros fuertemente entrecruzados, se puede considerar que el peso molecular es infinito.

Asimismo, una molécula de polímero puede adoptar diversas formas **espaciales** o **conformaciones**. La conformación puede modificarse por rotación de los enlaces sencillos. La conformación particular que adopta una cadena de polímero, es decir la más estable, viene determinada por su constitución y por su tamaño, pero también por las condiciones del entorno en que se encuentra.

### 3.1.5.1. Estructura supramolecular

**T**odos los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en **cristalinos** o **amorfos**. Para los metales y los cerámicos la cristalinidad implica las disposiciones de los átomos y iones, mientras que en los polímeros implica la **ordenación de moléculas** y, por tanto, la complejidad es mayor.

La **cristalinidad polimérica** puede considerarse como el **empaquetamiento** de cadenas moleculares para producir una disposición **ordenada**. Así, en un polímero en el cual sus moléculas se encuentran empaquetadas de manera **ordenada** se dice que es **cristalino**, por el contrario un polímero en la cual **no existe orden** molecular se considera **amorfo**.

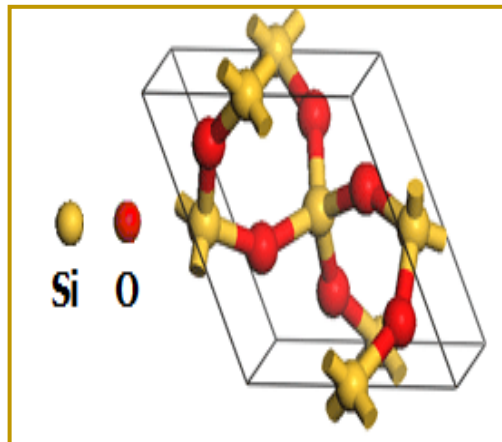
Ahora bien, el que un polímero tenga una estructura cristalina o amorfa depende fundamentalmente de dos factores: su **arquitectura molecular** y de la **síntesis**.

La estructura cristalina se especifica en términos de unidad de celda; por ejemplo, la unidad de celda y su relación con la estructura de la



---

cadena molecular del polisilano, se muestra en la Figura 15. Desde luego, las cadenas moleculares se extienden más allá de la celda de unidad.



**Figura 15. Disposición de cadenas moleculares en una unidad de celda del polisilano.**

#### **3.1.5.1.1. El estado amorfo**

**E**l **estado amorfo** se caracteriza por una ausencia tanto de orden axial como de orden ecuatorial, no conociéndose con precisión su estructura detallada, ya que dada la ausencia de orden, las técnicas estructurales habituales suministran una información escasa. Los estudios realizados, de carácter preferentemente teórico, suministran modelos conceptuales (Figura 16) más o menos capaces de explicar el comportamiento físico de este estado. Entre los modelos propuestos, el **ovillo estadístico** es el más aceptado ya que permite un tratamiento estadístico capaz de explicar de manera cuantitativa un gran número de propiedades.



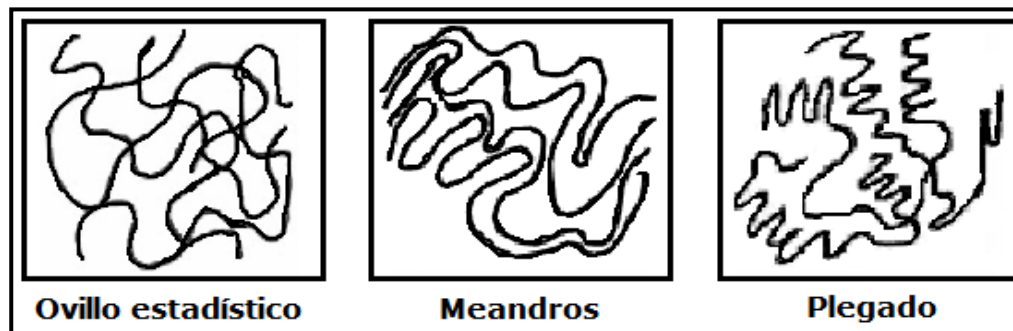


Figura 16. Modelos característicos del estado amorfo.

### 3.1.5.1.2. El estado cristalino

Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad son **parcialmente** cristalinas (**semicristalinas**); por lo tanto, **el estado cristalino** es un estado bifásico en el cual **coexisten** la fase cristalina junto con la amorfa, la fase cristalina está constituida por zonas ordenadas que se encuentran inmersas en una matriz formada por un polímero amorfo (Figura 17) [15].



Figura 17. Modelo del estado cristalino según Flory.

La relación cuantitativa entre estas dos fases viene expresada por la cristalinidad ( $\omega_c$ ) y se define como la relación en peso entre ambas:

$$\omega_c = \frac{W_c}{W}$$



---

donde  $W_C$  es el peso de la fase cristalina y  $W$  es el peso total de la muestra.

El **grado de cristalinidad** de un polímero depende de la **velocidad** de enfriamiento durante la solidificación y de la **configuración** de la cadena.

Las macromoléculas de los polímeros cristalinos a alta temperatura (estado líquido) tienen **alta movilidad** y se encuentran en un **estado** muy **desordenado** y **entrelazado**, existiendo una gran proporción de volumen libre entre las cadenas. Al enfriar el polímero hasta su **temperatura de fusión** ( $T_m$ ), y comenzar la **cristalización**, sus macromoléculas comenzarán a **reordenarse** en una estructura regular y las cadenas llegan a alinearse localmente y empaquetarse en formaciones cristalinas regulares, alrededor de núcleos de cristalización. Para que esto ocurra, las cadenas necesitan suficiente tiempo para moverse y alinearse, cuanto menor es la velocidad de enfriamiento mayor es la cristalinidad.

El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus **propiedades físicas**: Las regiones cristalinas otorgan **rigidez** y **resistencia**, mientras que las amorfas dan **flexibilidad** y **tenacidad** a los polímeros [14].

Los **factores** que principalmente contribuyen a la cristalinidad de un polímero son la **flexibilidad** de sus cadenas y una estructura que permita un **arreglo regular**.

La flexibilidad incide sobre la movilidad de las moléculas para reordenarse y constituir el cristal. La regularidad es absolutamente



---

necesaria para constituir el bloque repetitivo (celda unidad) constructor del cristal.

En general puede decirse que todo **defecto** que reduzca la regularidad constitucional de la cadena afecta negativamente a la cristalinidad (Tabla 1).

**Tabla 1. Factores determinantes de la cristalinidad.**

<b>Favorecen</b>	<b>Disminuyen</b>
Homopolímeros	Copolímeros
Regularidad (Tacticidad)	Ramificaciones
Simetría	Sustituyentes voluminosos
Rigidez	Flexibilidad
Fuerzas intermoleculares	Plastificantes

La extensión y el tipo de cristalinidad en un polímero puede ser determinada **experimentalmente** mediante técnicas de densidad, rayos X, difracción de electrones o resonancia magnética nuclear.

### 3.2. Radiación

La **radiación** es la emisión, propagación y transferencia de energía a través del vacío o de un medio material, en forma de ondas electromagnéticas o corpusculares (partículas subatómicas).

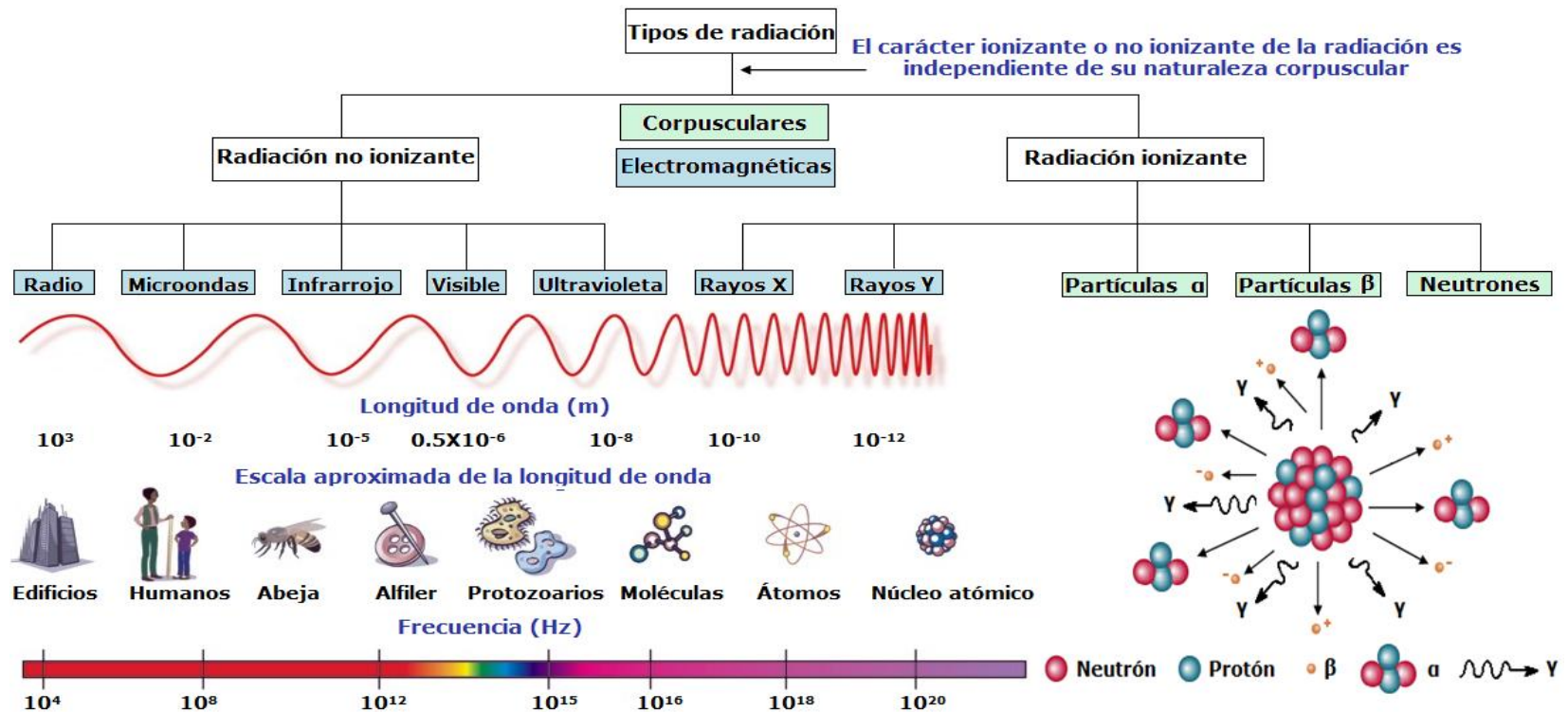
Las radiaciones presentan una **naturaleza dual**, ondulatoria y corpuscular simultáneamente, de tal forma que:

- ◆ Radiaciones electromagnéticas: no poseen ninguna masa, solo energía (rayos x, rayos gamma, rayos UV, etc.).
- ◆ Radiaciones corpusculares: son formas de energía que se propagan asociadas a una masa (partículas  $\alpha$ , neutrones, etc.).



### 3.2.1. Clasificación de las radiaciones

Las radiaciones se clasifican de acuerdo al tipo de cambios que provocan al interactuar sobre los átomos (Esquema 1), en particular nos centraremos en las radiaciones ionizantes.



Esquema 1. Tipos de radiación.





---

### 3.2.1.1. Radiación no ionizante

Las **radiaciones no ionizantes** o de baja energía, son aquellas que no son capaces de transportar la energía suficiente para provocar la ionización del medio con el que interactúan.

Como se observa en el esquema 1, las radiaciones no ionizantes son de tipo electromagnético y engloba las radiaciones ópticas (ultravioleta, visible e infrarroja) así como los campos electromagnéticos (microondas y radiofrecuencias).

### 3.2.1.2. Radiación ionizante

Si la radiación transporta **energía** suficiente para provocar la **ionización** (energía necesaria para extraer un electrón de un átomo), **romper** enlaces químicos en moléculas orgánicas o generar **cambios** genéticos en células reproductoras, del medio con el que interactúan, se dice que es una **radiación ionizante** (Esquema 1).

Las radiaciones ionizantes pueden provenir de **sustancias radiactivas**, que emiten dichas radiaciones de forma espontánea o de generadores **artificiales**, tales como los generadores de rayos X y los aceleradores de partículas.

#### 3.2.1.2.1 Radiactividad

La radiactividad es la **emisión** de partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, por **núcleos atómicos inestables** [15], que pierden su exceso de energía transformándose en núcleos energéticamente más estables.



---

El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos  $\gamma$  ( $h\nu$ ), perdiendo **masa** o **energía**, convirtiéndose en algún otro elemento o el mismo elemento pero con otro estado de energía, es conocido como **decaimiento radiactivo**.

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

- ◆ **Partículas  $\alpha$**  (Esquema 1), que consisten en dos neutrones asociados con dos protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomo de helio. Tiene una masa de 4 u.m.a. y 2 cargas positivas. Si un núcleo es radiactivo y emite una partícula  $\alpha$ , pierde dos unidades en carga y cuatro unidades de masa. Este átomo se convierte en otro elemento, con número atómico menor (menos dos protones) y número de masa menor (menos dos protones y dos neutrones). Significa que los elementos radiactivos que decaen por la emisión de partículas  $\alpha$ , pasan a ocupar un sitio de dos lugares a la izquierda de su posición original en la tabla periódica de los elementos.
- ◆ **Partículas  $\beta$** , son partículas de masa despreciable y presentan carga negativa o positiva (Esquema 1). La partícula  $\beta^-$  o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta una unidad su carga positiva, al transformar un **neutrón en protón**. El número atómico aumenta una unidad, este átomo se convierte en el elemento situado un lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece sensiblemente el mismo. La partícula  $\beta^+$  o positrón, es emitida cuando un **protón** se transforma en **neutrón** y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece



---

una unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda en la tabla periódica.

- ◆ Los **neutrones** (Esquema 1) son partículas sin carga teniendo una masa de aproximadamente 1 u.m.a., por lo tanto, cuando los núcleos pierden neutrones, no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.
- ◆ Los **rayos  $\gamma$**  (Esquema 1) son radiaciones electromagnéticas similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con una longitud de onda menor y, en consecuencia, de una **energía mucho mayor**. Los rayos  $\gamma$ , al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo; sin embargo los rayos  $\gamma$  son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales.

### 3.2.2. Interacción de la radiación con la materia

**E**n un vacío perfecto, las radiaciones continuarán moviéndose indefinidamente, pero en un medio sólido, líquido o gaseoso, todas las formas de radiación pierden energía y acaban por ser absorbidas. La energía transferida a la materia, origina diversos eventos de ionización en los átomos que la constituyen, según el tipo de radiación y cantidad de energía disipada, lo que hace posible la detección de las radiaciones [15]. Esta propiedad es importante ya que determina el riesgo que implica su uso y sus potenciales aplicaciones.



### 3.2.2.1. Ionización específica

La **ionización específica** para cualquier radiación, es definida como el número de pares iónicos producidos por unidad de trayectoria en un medido dado.

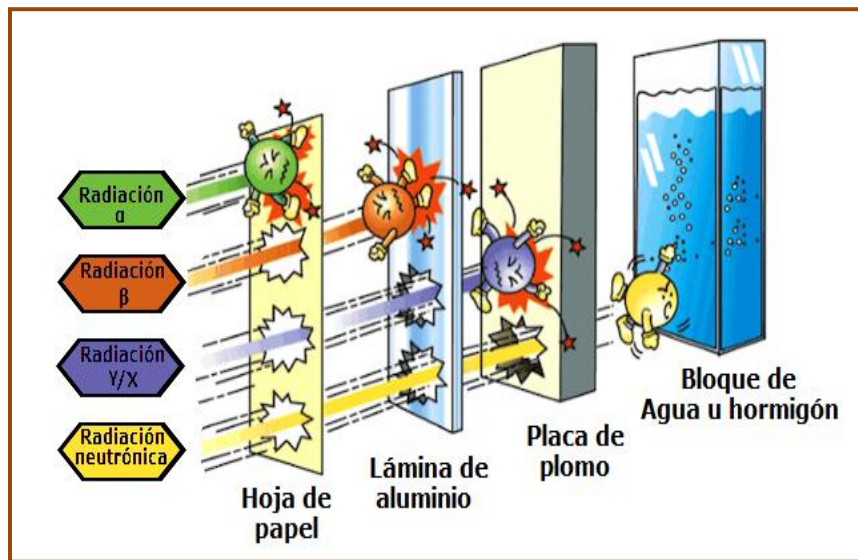


Figura 18. Alcance de penetración de la radiación ionizante.

Las **partículas  $\alpha$**  presentan una ionización específica elevada, debido a que son extremadamente pesadas y grandes, con una velocidad relativamente baja, lo que trae como consecuencia, la atracción de los livianos electrones negativos. Por tanto, cuando una partícula  $\alpha$  incide sobre un electrón, lo despiende fuera del átomo sin que su trayectoria sea modificada. De este modo, la trayectoria de las partículas  $\alpha$  es muy **corta**.

El espesor de materia que las partículas  $\alpha$  pueden atravesar antes de perder toda su energía es llamado **alcance**. Este alcance es bajo, por lo que se pueden detenerse con una hoja de papel (Figura 18).



---

Las **partículas  $\beta$**  son mucho más pequeñas y ligeras que las partículas  $\alpha$  y se mueven más rápidamente. En consecuencia, causan una ionización específica menor y su trayectoria resulta ser más larga.

El espesor de materia, que resulta capaz de parar o absorber las partículas  $\beta$  de máxima energía, es llamado alcance máximo, en este caso la energía es absorbida completamente por una lamina de aluminio (Figura 18).

Los **rayos  $\gamma$**  son emitidos por el núcleo, cuando éste se encuentra en un estado excitado y decae a un nivel inferior de energía.

Como se desplazan a la velocidad de la luz y no tienen masa, la probabilidad de interacción con un electrón de la materia que atraviesan es baja. Por tanto, la ionización específica promedio de los rayos  $\gamma$  es 1/100 de aquella causada por las partículas  $\beta$ , de manera que la mayor parte de la ionización causada por los rayos  $\gamma$  resulta de una ionización **secundaria** y su alcance es teóricamente infinito.

De acuerdo a lo anterior, la ionización secundaria de la radiación  $\gamma$  se producirá a partir de la interacción de ésta con la materia, liberando electrones con alta energía cinética, los cuales serán los responsables directos de la ionización de otros átomos. Este proceso se lleva a cabo mediante los siguientes mecanismos:

- ◆ **Efecto fotoeléctrico** (Figura 19). En este proceso la **energía** del fotón (radiación  $\gamma$ ) es totalmente absorbida por el átomo transfiriéndola a un electrón de las capas internas. Este efecto tiene lugar cuando se trata de radiaciones electromagnéticas de baja energía. Como resultado de la energía absorbida, un electrón,



llamado fotoelectrón, será expulsado del átomo. El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando la producción de **pares iónicos**. El sitio generado es ocupado por otro electrón de orbitales exteriores, emitiéndose un rayo X o transfiriendo la energía a un electrón cercano al núcleo, mismo que será expulsado (electrón Auger).

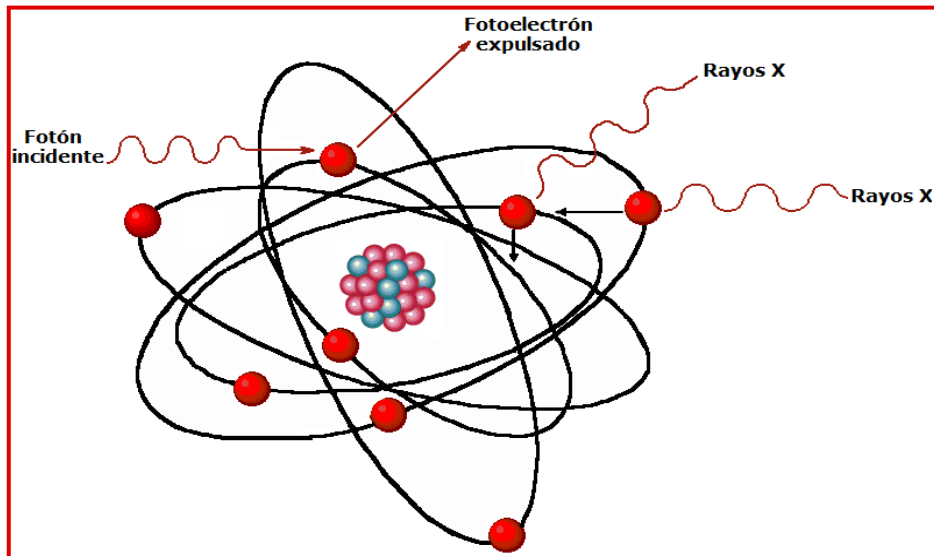


Figura 19. Efecto fotoeléctrico.

- ◆ **Efecto Compton** (Figura 20). Cuando un fotón (rayo  $\gamma$ ) tiene una mayor energía que en el caso anterior, ésta no es absorbida completamente en una colisión. Por tanto, podemos describir a este efecto como una interacción elástica entre el fotón incidente y un electrón (capas externas). El fotón solo cede al electrón con el que choca una parte de su energía, generándose un fotón remanente de menor energía, con una mayor longitud de onda y menor frecuencia, el cual es expulsado en una nueva dirección. El fotón dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por el efecto fotoeléctrico.



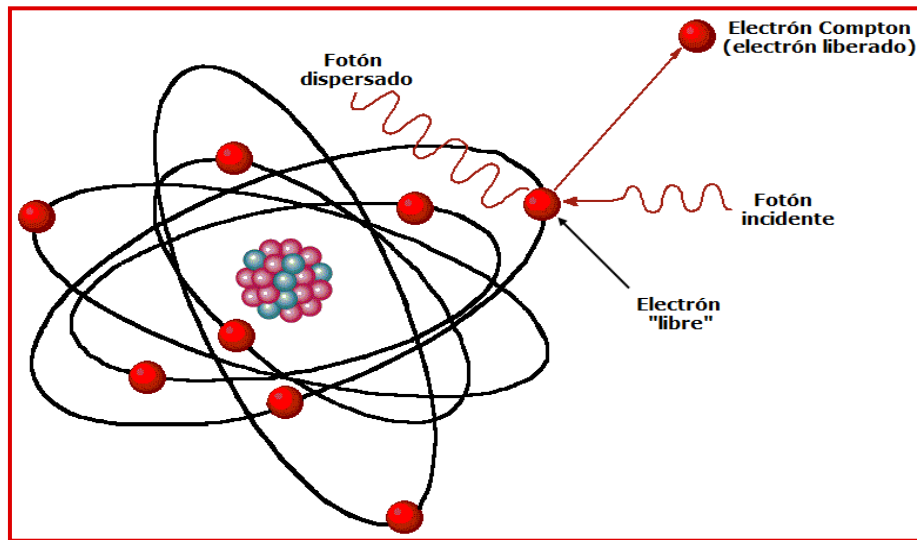
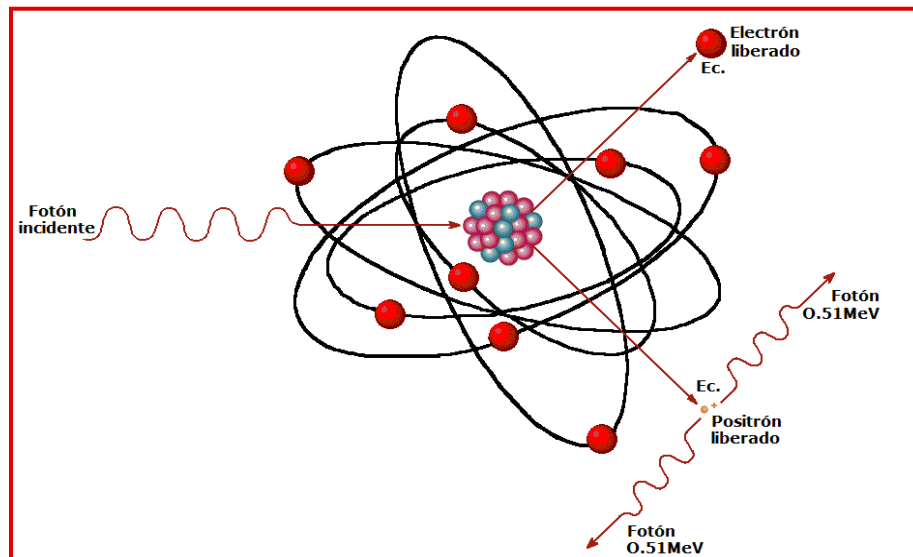


Figura 20. Efecto Compton.

- ◆ **Producción de pares** (Figura 21). Cuando la energía del fotón (rayo  $\gamma$ ) incidente es muy alta, al ser absorbido por el núcleo se transforma en masa (conversión de energía en materia) y produce dos partículas  $\beta$  (negativa y positiva); para ello, se requiere una energía mínima de 1.02MeV. Si la energía inicial del fotón incidente es mayor a 1.02MeV, el exceso de energía se transfiere de forma equivalente como energía cinética a ambas partículas. El negatrón ( $\beta^-$ ) producirá la ionización y el positrón ( $\beta^+$ ) existirá hasta interaccionar con un electrón para aniquilar el par, produciendo dos fotones (rayos  $\gamma$ ) de 0.51MeV en sentidos opuestos, conocidos como radiación de aniquilación, por lo tanto el proceso de aniquilación puede ser considerado como el inverso de la producción de pares. Estos fotones podrán perder su energía por cualquiera de los dos efectos anteriores.





**Figura 21. Producción de pares.**

La probabilidad de ocurrencia de cada efecto dependerá de la energía de los fotones y la naturaleza del medio. Por lo tanto, el efecto fotoeléctrico predominará con energías menores a 60 keV cuando atraviesan una lamina de aluminio y menores a 600 keV si el plomo es el medio de absorción . El efecto Compton predomina para energías entre 60 keV-1.5 MeV en aluminio y entre 600 keV-5 MeV en plomo. La producción de pares es el principal mecanismo de interacciones para energías mayores al límite donde se produce principalmente el efecto Compton (Figura 18).

La emisión de **rayos X** tiene lugar cuando ocurre una transición entre un estado de excitación del átomo a otro de inferior energía, por el cambio de un electrón a una órbita interior. El modo de interacción de los rayos X con la materia es el mismo que el de los rayos  $\gamma$ , difiriendo solamente en la cantidad de energía (desde 0 hasta 50 keV) que disipan en la materia al ser absorbidos. Por lo que el alcance de penetración será aproximado al de los rayos  $\gamma$  (Figura 18).





---

La **radiación neutrónica** es más complicada y lleva a la formación de reacciones nucleares obteniendo nuevos isotopos o elementos. Ésta es muy penetrante por no tener carga eléctrica (Figura 18).

### 3.2.3. Fuentes de radiación y

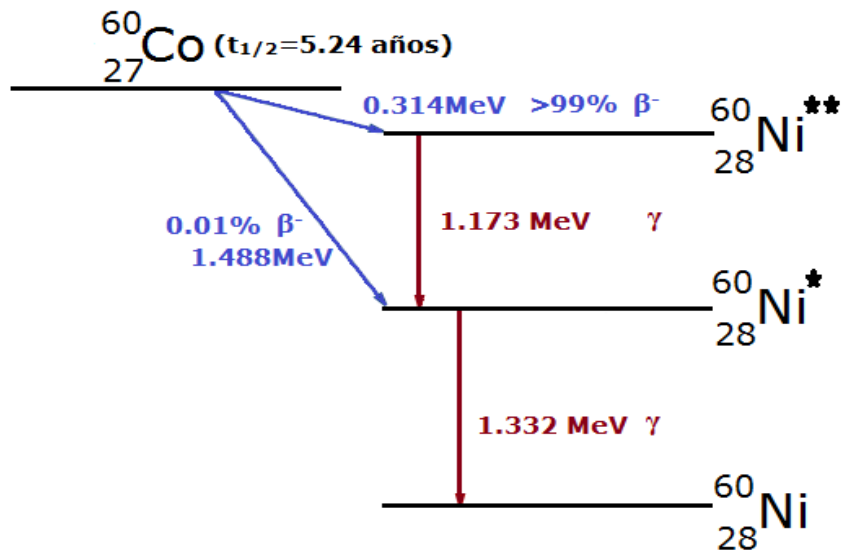
Las fuentes de radiación  $\gamma$  son obtenidas a partir de la actividad radiactiva de los radioisótopos.

Las fuentes de mayor uso en la investigación y en procesos industriales son el  $^{60}\text{Co}$  (cobalto-60) y  $^{137}\text{Cs}$  (cesio-137). Para elegir uno de ellos dependerá de su disponibilidad, accesibilidad y de la cantidad de energía requerida. El radioisótopo  $^{60}\text{Co}$  se obtiene mediante la radiación neutrónica del  $^{59}\text{Co}$  (cobalto-59)

El  $^{60}\text{Co}$  tiene una vida media de 5.24 años, éste decae a  $^{60}\text{Ni}$  (níquel-60), esencialmente por negatrones ( $\beta^-$ ) de 0.314 MeV, emitidos por más del 99% de los átomos y solo el 0.01% emite negatrones de 1.488 MeV. El  $^{60}\text{Ni}$  en un estado de excitación o metaestable alcanza su estado basal por emisión de dos rayos  $\gamma$  de 1.173 MeV y 1.332 MeV.(Esquema 2).

Las fuentes de  $^{60}\text{Co}$  para los irradiadores, se fabrican en pellets o pastillas encapsulados en una doble barra de acero herméticos, tipo lápices, los cuales, son sometidos por los fabricantes a pruebas estándares de calidad internacional contra fugas durante su uso en los irradiadores.





Esquema 2. Decaimiento radiactivo de  $^{60}\text{Co}$  a  $^{60}\text{Ni}$  y posterior estabilización de  $^{60}\text{Ni}$  por la emisión de rayos  $\gamma$ .

### 3.2.4. Efectos de la radiación en polímeros

La radiación ionizante es la única fuente de energía que puede iniciar reacciones a cualquier temperatura, bajo cualquier presión y en cualquier fase (sólida, líquida o gas) sin el uso de catalizadores o aditivos. Es utilizada en la industria desde hace décadas para modificar las propiedades físicas y químicas de algunos materiales poliméricos [16].

Como ya se explicó anteriormente, la radiación promueve la ionización y excitación en el material irradiado. En los materiales poliméricos, ésta interactúa mediante el **efecto Compton** [17], produciendo iones poliméricos ( $P^*$ ) y moléculas de polímeros excitadas energéticamente ( $P^{**}$ ), formando radicales libres, que son especies altamente reactivas [16]. Estos **sitios activos** inician una serie de transformaciones químicas generando cambios en la estructura fisicoquímica del polímero y por lo tanto en sus propiedades [18]. El **grado** de estas transformaciones depende de la estructura del polímero, de la dosis de



radiación (kGy), de la concentración, del peso molecular y de las condiciones de irradiación (en atmosfera inerte o aire y de la temperatura a la cual se efectúa) [16]. Por tanto, los principales efectos producidos en los materiales poliméricos mediante radiación y se clasifican en tres tipos: **injerto**, **entrecruzamiento** y **degradación** [19].

### 3.2.4.1. Injerto

Como se menciona al inicio de este trabajo, en la actualidad se busca ampliar el campo de aplicaciones de los polímeros, para ello, se ha recurrido al método de copolimerización de injerto mediante radiación  $\gamma$ , el cual es un método en el que los monómeros se introducen lateralmente a la cadena del polímero, por medio, de la formación de enlaces covalentes (Figura 22), de tal forma que se combinan las propiedades tanto del polímero como del monómero [19].

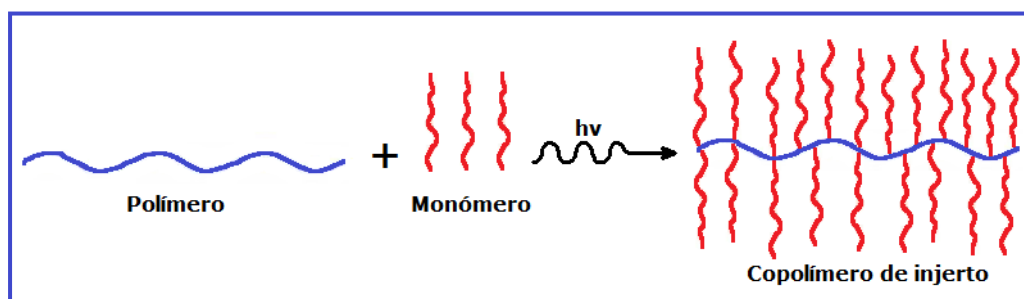


Figura 22. Copolímero de injerto.

El copolímero de injerto mediante radiación gamma se puede obtener con los siguientes métodos: método directo, método de preirradiación y método de preirradiación oxidativa [20,21].



### 3.2.4.1.1. Método directo

El material polimérico es irradiado en contacto con el monómero (que puede estar en fase gaseosa, vapor, líquido o solución) en **atmosfera inerte**. La irradiación produce sitios activos en la matriz del polímero y en el monómero, principalmente macrorradicales, los cuales inician la polimerización de injerto y la homopolimerización (Figura 23) [20].

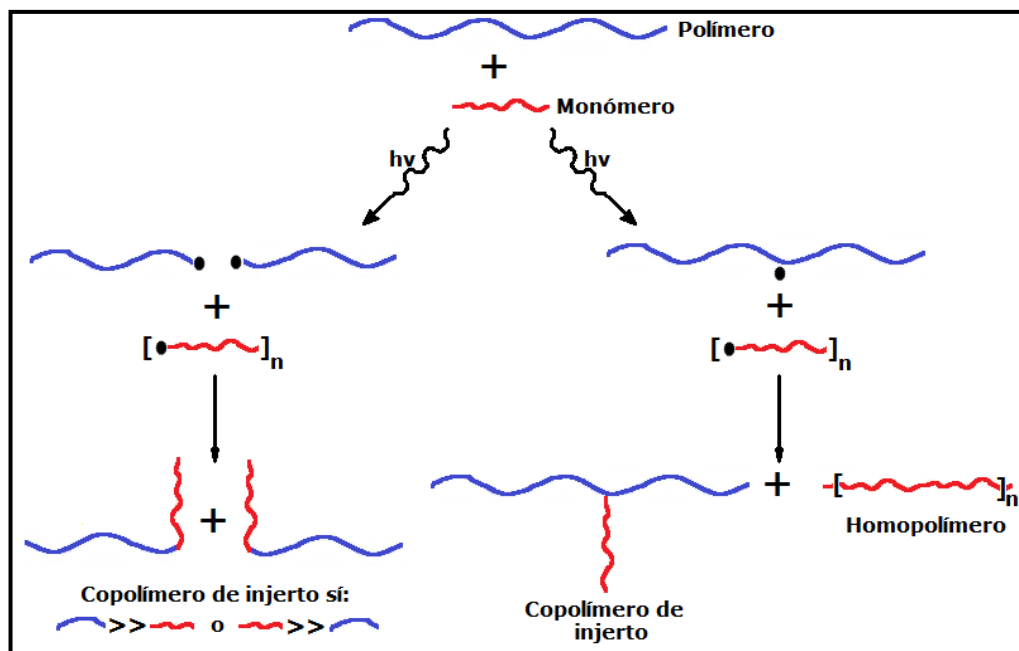


Figura 23. Método directo.

La **desventaja** de este método es la formación de homopolímero en grandes proporciones, debido a los sitios activos que se forman en el monómero. Para que el injerto predomine en lugar del homopolímero, es necesario que el rendimiento de sitios activos en el monómero sea mucho menor que el del polímero. Para reducir los sitios activos se puede adicionar un inhibidor de radicales libres (tales como,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), así como, llevar a cabo el método a bajas temperaturas,



disminuir la concentración del monómero o disminuir la intensidad de radiación.

### 3.2.4.1.2. Método de preirradiación

**E**l material polimérico es irradiado al vacío o en una **atmósfera inerte**. Una vez irradiado, los macrorradicales formados en el polímero entran en contacto con el monómero, iniciando de esta forma, el injerto (Figura 24) [20]. La principal ventaja de este método es la poca formación de homopolímero y las desventajas son la posible **degradación** del polímero (debido a que las dosis de radiación son mayores que en el método anterior) y el posible **entrecruzamiento** de los macrorradicales presentes. Estas desventajas traen como consecuencia un bajo porcentaje de injerto y una alta dependencia de la temperatura de reacción y de la cristalinidad del polímero.

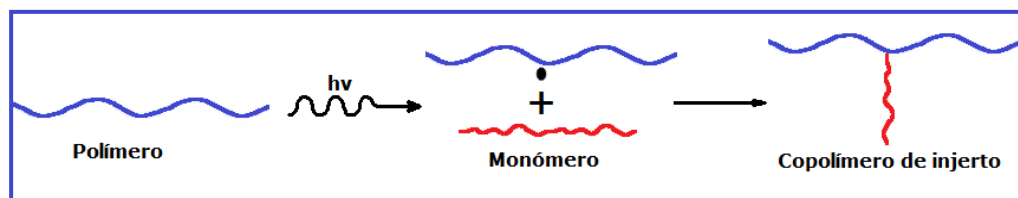


Figura 24. Método de preirradiación.

### 3.2.4.1.3. Método de preirradiación oxidativa

**E**l material polimérico es preirradiado en presencia de aire u oxígeno formando peróxidos e hidroperóxidos. Posteriormente, el polímero irradiado entra en contacto con el monómero en una atmósfera inerte y calentamiento, produciendo con ello macrorradicales e iniciando así el injerto (Figura 25) [20].



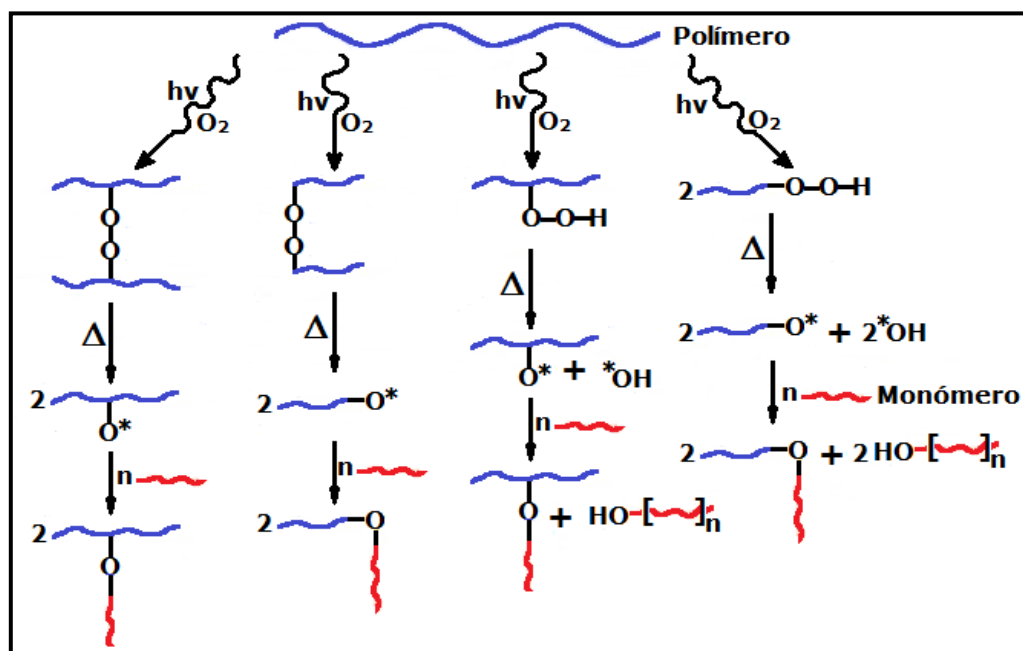


Figura 25. Método de preirradiación oxidativa.

Una ventaja de este método es la posibilidad de almacenar el polímero irradiado a baja temperatura por determinado tiempo. Sus desventajas son la formación de homopolímero y el requerimiento de altas dosis de radiación.

### 3.2.4.2. Entrecruzamiento o reticulación

Se produce cuando dos cadenas largas se unen a través de enlaces covalentes carbono-carbono, dando como consecuencia la obtención de una red tridimensional, incrementando el peso molecular y la mejora en propiedades físicas, mecánicas y eléctricas [22]. Estas mejoras se mantendrán hasta cierto punto, ya que a grandes dosis o altas densidades de reticulación, el polímero se vuelve quebradizo y rígido.



### 3.2.4.3. Degradación

Esta dada por reacciones de trans-esterificación intra e intermolecular (Figura 26). Las reacciones intermoleculares evitan la formación de copolímeros en bloque y las intramoleculares provocan la degradación de las cadenas poliméricas formando oligómeros cíclicos [23]. A partir de estas es posible obtener polímeros con distribuciones anchas de pesos moleculares, así como, bajos pesos moleculares.

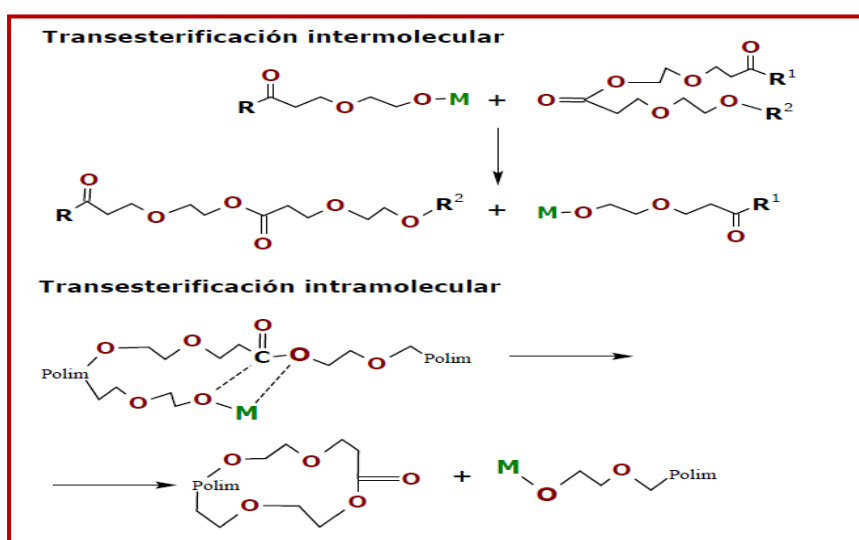


Figura 26. Reacciones de trans-esterificación inter e intramolecular.

Como se observa en la Figura 26, cada reacción de trans-esterificación provoca rupturas al azar de las cadenas poliméricas. En este sentido un ataque en la cadena polimérica conduce a residuos poliméricos y a un nuevo polímero al azar. Consecuentemente, un copolímero en bloque puede ser convertido a un copolímero al azar después de sufrir una trans-esterificación [24].

Al irradiar un polímero es posible que se dé tanto el proceso de degradación como el de entrecruzamiento; normalmente estos procesos se dan de manera conjunta, por lo que hay una competencia entre ellos.



---

Dependiendo de la dosis de radiación y de la estructura del polímero, predominará una relación sobre otra. Aunque la degradación predomina a altas dosis de radiación, el intervalo de dosis en las cuales un polímero mantendrá sus propiedades dependerá en gran manera de la estructura química del mismo.

Dentro de los cambios **físicos** que presentan los polímeros, al ser irradiados, se encuentran la decoloración, generación de olor, rigidez, ablandamiento, aumento o disminución en cuanto a la resistencia química e incluso un incremento o decremento del punto de fusión.

### 3.2.5. Unidades de interacción de la radiación ionizante con la materia

**A** continuación se definen los siguientes parámetros, estos son importantes porque influyen en los efectos de la radiación  $\gamma$  en los polímeros.

- ◆ **Dosis.** Es la cantidad de energía absorbida por unidad de masa. De acuerdo al sistema internacional de unidades (SIU) se mide en Gray (1 Gy = 1 J/kg). Las dosis aplicadas para la modificación de los polímeros mediante radiación  $\gamma$ , están en el rango de decenas de **kGy**, sin embargo, en algunos casos la radiación puede llegar hasta los 10 MGy [17].
- ◆ **Razón de dosis o rendimiento.** El rendimiento (**G**) se expresa como el número de productos formados por efecto de la radiación  $\gamma$  por cada 100 eV de energía absorbidos por el medio. La unidad del SIU para el rendimiento de la radiación es mol/J, que es equivalente a 10 Gy [17].





---

En nuestro caso se determinará el **rendimiento de injerto**, el cual se obtiene de forma gravimétrica mediante el cálculo del incremento en el porcentaje de masa:

$$\%g = \left[ \frac{(W_g - W_0)}{W_0} \right] * 100$$

donde  $W_g$  y  $W_0$  son los pesos del copolímero de injerto y del polímero inicial, respectivamente.

### 3.3. Polímeros inteligentes

**T**odo ser vivo puede considerarse como un sistema complejo en el que las partes que la componen e interaccionan lo hacen desde diferentes **niveles de organización**; por ejemplo, el mecanismo de reconocimiento específico, captación selectiva y cesión controlada de sustancias que actúan en las células, etc. El resultado de estas interacciones tiene como finalidad el correcto funcionamiento de lo que conocemos como vida. Por otro lado los seres humanos nos hemos visto en la necesidad de estudiar e imitar a estos sistemas complejos, para con ello, evolucionar así como el de resolver problemas de toda índole.

Uno de los sistemas que se encuentran en un desarrollo continuo, son los "**polímeros inteligentes**", los cuales reproducen, en mayor o menor medida, los niveles de organización propio de los sistemas biológicos. Estos muestran una transición de fase en respuesta a estímulos externos, su clasificación se presenta en la Tabla 2 [25]. A partir del estímulo podemos obtener una respuesta específica y por tanto una aplicación específica.



**Tabla 2. Clasificación de los polímeros inteligentes.**

<b>Polímeros</b>	<b>Estímulo</b>	<b>Respuesta</b>
Termosensibles	Temperatura	Tensión/volumen
Fotosensibles	Intensidad de luz	Tensión/propiedad óptica
Magneto activos	Campo magnético	Tensión/luz/color
Electrosensibles	Campo eléctrico	Tensión
pHsensibles	Químico	Tensión/Cambio de volumen
Multisensibles	Más de uno	Tensión/volumen

El estudio y la imitación de macromoléculas naturales ha atraído nuevas y mejores aplicaciones en biotecnología y biomedicina.

### **3.3.1. Hinchamiento de polímeros**

Los materiales poliméricos en estado seco son sólidos semicristalinos, los cuales se caracterizan por su extraordinaria capacidad para **absorber** agua y diferentes fluidos, sin perder su forma original, debido a que en su estructura poseen grupos como: -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub> y -SO<sub>3</sub>H [26].

#### **3.3.1.1. Equilibrio de hinchamiento en copolímeros de injerto**

Una vez que existe un contacto con un medio acuoso, comienza un proceso de absorción sin perder su forma original, el tamaño de malla solo se va incrementando, hasta alcanzar un equilibrio físico-químico (Figura 27). El estado hinchado es el resultado del balance entre las fuerzas dispersivas y las cohesivas intermoleculares que actúan en las cadenas poliméricas hidratadas [27]. Este proceso depende de la temperatura, pH, variaciones de la concentración de electrolitos y de la densidad de entrecruzamiento del polímero (en el caso de los polímeros gelificados).



Introduciendo grupos funcionales y seleccionando adecuadamente la porosidad y la morfología, se pueden conseguir materiales poliméricos que modifican de forma rápida y reversible su grado de hinchamiento en respuesta a estímulos externos o a cambios en el entorno biológico.

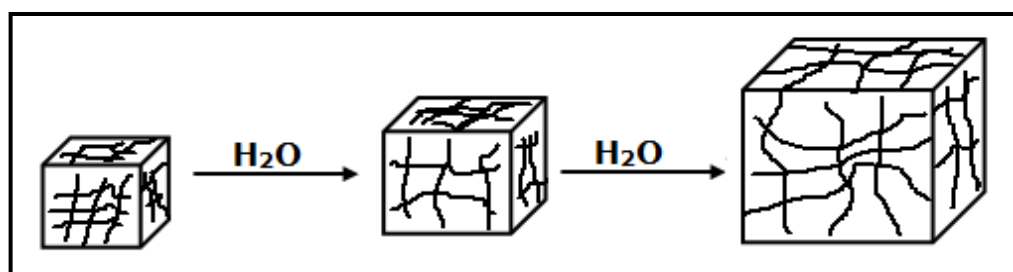


Figura 27. Representación del hinchamiento en un copolímero de injerto.

### 3.3.2. Sensibilidad a cambios de pH

Los polímeros sensibles al pH son polielectrolitos con grupos ácido o básico (Tabla 3) que aceptan o ceden protones en respuesta a cambios en el pH del medio [28]. La variación del pH del medio aumenta las repulsiones electrostáticas entre las cadenas poliméricas y, por tanto, un cambio en el grado de hinchamiento del material polimérico (Figura 28) [29].

Tabla 3. Grupos sensibles a cambios de pH.

Grupos aniónicos	Grupos catiónicos
-COO <sup>-</sup>	-N <sup>+</sup> -
-OPO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NH <sup>+</sup> -
-OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> -
-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -
-OCS <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-NRH <sub>2</sub> <sup>+</sup> -
-OPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-NR <sub>2</sub> H <sup>+</sup> -

Los polímeros sensibles al pH se han utilizado en numerosas aplicaciones biomédicas; por ejemplo, la liberación de péptidos vía oral y válvulas para dispositivos de microfluidos [29].



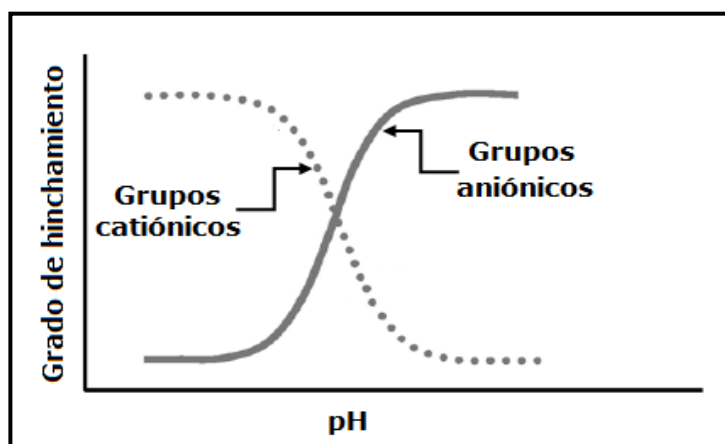


Figura 28. Curvas de hinchamiento en función del pH [29].

### 3.3.2.1. Quitosano (CS)

El quitosano (CS) es un polímero semisintético que se obtiene a partir de la quitina, uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza. La quitina forma parte de la estructura de soporte de numerosos organismos vivos, tales como artrópodos (crustáceos e insectos), moluscos y hongos.

La quitina está formada por unidades de 2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosas unidas por enlaces  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). La obtención del CS a partir de quitina se realiza por desacetilación de la misma, dejando libre el grupo amino del carbono 2; este proceso nunca llega al 100%. Es por ello que el CS es un copolímero de 2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosas y 2-amino-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosas (Figura 29) [13]. La fuente y el método de obtención determinan la composición de las cadenas de quitosano y su tamaño. El grado de desacetilación y el peso molecular son dos parámetros fundamentales para la caracterización de este polímero.



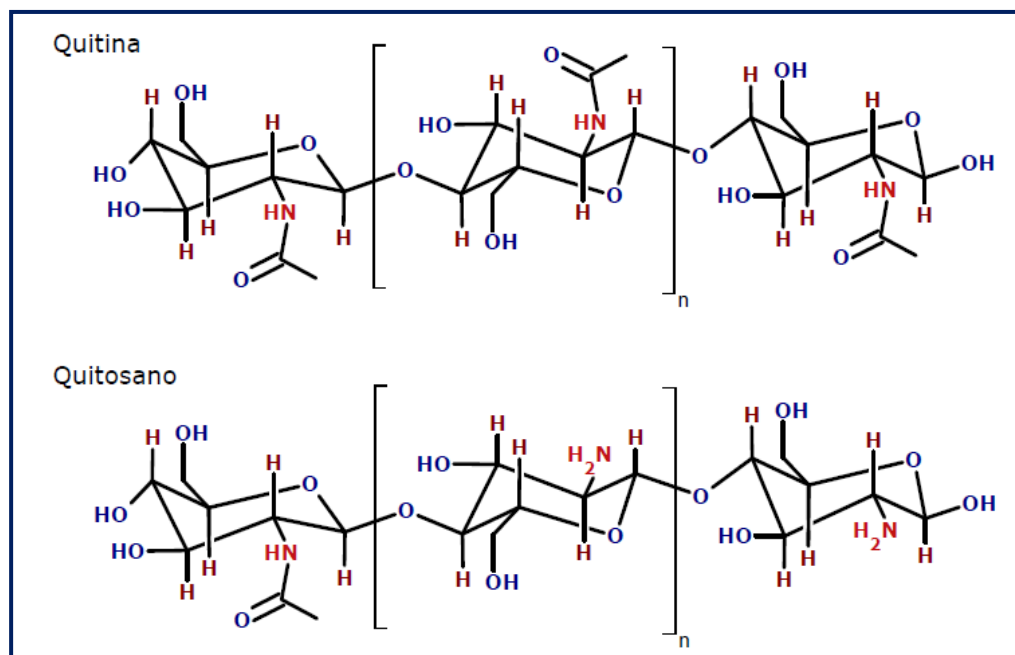


Figura 29. Estructura de la quitina y del quitosano.

Las principales propiedades físico-químicas del quitosano que determinan sus propiedades funcionales son el grado de desacetilación y el peso molecular; aunque la cristalinidad, el contenido de agua, cenizas y proteínas también son características a considerar para una aplicación específica.

El porcentaje de grupos amino que quedan libres en la molécula de quitosano es lo que se denomina **grado de desacetilación** y está estrechamente vinculado con la solubilidad. Como consecuencia de la hidrólisis del grupo N-acetilo, aumenta la capacidad hidrofílica del quitosano y se vuelve soluble en soluciones ácidas diluidas (ácido acético, ácido fórmico, ácido clorhídrico, entre otros) ya que el pKa del grupo amino del quitosano oscila entre 6.0 y 6.8 [13]. La protonación de los grupos amino del quitosano en medio ácido le confiere un carácter altamente reactivo.



---

Algunas de las propiedades funcionales del quitosano son: biodegradabilidad, biocompatibilidad, mucoadhesión, capacidad de formar películas, hemostático, promotor de absorción, actividad antimicrobiana y antioxidante [13]. Estas propiedades han promovido su uso en diferentes campos como son agricultura, industria y medicina.

Debido a su carácter catiónico, a sus propiedades de formación de gel y de películas y a su respuesta al pH, el quitosano ha sido estudiado en la industria farmacéutica para el desarrollo de sistemas de liberación de fármacos [10,13,30].

### **3.3.3. Sensibilidad a cambios de temperatura**

Los polímeros son solubles en diversos disolventes en función de temperatura en la cual se encuentra el sistema. Las disoluciones poliméricas presentan dos zonas de miscibilidad claramente marcadas, estas zonas fronterizas de miscibilidad dependen en gran medida del peso molecular del polímero y de la presión del sistema [31].

Las temperaturas a las cuales se presentan estas zonas de miscibilidad se denominan:

- ◆ Temperatura crítica superior de disolución (en inglés, Upper Critical Solution Temperature, UCST).
- ◆ Temperatura crítica inferior de disolución (en inglés, Lower Critical Solution Temperature, LCST).

La UCST corresponde con la temperatura mínima por encima de la cual se observa miscibilidad completa en el sistema; paralelamente a esto la LCST corresponde con la temperatura máxima por debajo de la cual se



---

observa miscibilidad completa. Por encima de la LCST deja de existir como una sola fase [31]. Ambos procesos reversibles.

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 su precipitación esta 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 enlaces de hidrogeno entre el polímero y el agua favorecen su disolución. Por otra parte, las interacciones hidrofóbicas favorecen que el polímero se separe de la disolución. En general, la incorporación de monómeros hidrofílicos conduce a una LCST más alta, mientras que los monómeros hidrofóbicos conducen a una LCST más baja [4,32,33].

### 3.3.3.1. N-vinilcaprolactama (NVCL)

**N**-vinilcaprolactama (NVCL), es un monómero con carácter anfifílico que posee un grupo amida (hidrofílico), donde la amida está conectada a un grupo vinilo (hidrofóbico) (Figura 30) [34].

La polimerización de NVCL se produce a través del grupo vinilo mediante una polimerización en cadena, de modo que la cadena principal del polímero es lineal.

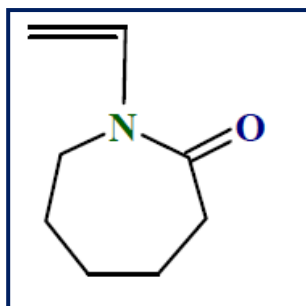


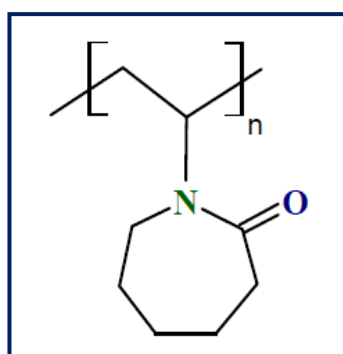
Figura 30. Estructura de la NVCL.



---

Debido al carácter anfifílico de la NVCL, puede solubilizarse en disolventes polares y no polares. Aunque su solubilidad en medios acuosos es "baja".

Su polímero (**PNVCL**) se destaca por ser un compuesto no iónico, soluble en agua (0-30 °C) [35], de nula toxicidad, biocompatible y termosensible (Figura 31) [34].



**Figura 31. Estructura de la PNVCL.**

La PNVCL tiene una LCST en medio acuoso en un intervalo de 32-38°C, la cual conduce a la separación de fases y la precipitación del polímero [8,9,34,35].

La temperatura de separación de fases de la PNVCL depende en gran medida del peso molecular del polímero. El aumento más significativo de la transición temperatura ocurre en polímeros con un bajo peso molecular [8,35].

La PNVCL ha sido ampliamente investigada, debido a sus potenciales aplicaciones en medicina, biotecnología, ecología y farmacología [34].

Actualmente, se busca la obtención de materiales poliméricos con la capacidad de presentar una sensibilidad tanto al pH como a la





---

temperatura, debido a que ambas son factores de control en el ámbito fisiológico.

### 3.4. Técnicas de caracterización

#### 3.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR)

La espectroscopía de infrarrojo es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética de la región infrarroja con la materia (Esquema 1).

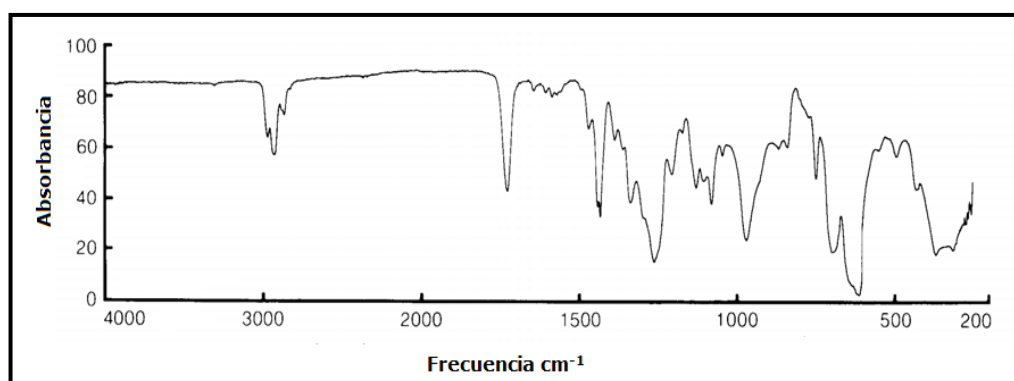
La energía total que poseen los compuestos es la suma de la energía de **traslación**, que permite a los compuestos desplazarse en ciertos espacios; la energía **rotacional**, que permite a los compuestos rotar a través de su centro de masa; la energía **vibracional**, que representa la suma de todas las vibraciones que pueden tener las diferentes uniones químicas y, la energía de unión llamada energía electrónica [36].

La frecuencia de vibración de las diferentes uniones químicas depende de los átomos involucrados en la vibración y de la constante de fuerza de cada unión.

La energía, frecuencias y longitudes de onda que posee la radiación de infrarrojo coinciden con la energía que utiliza cada unión química para vibrar. Una unión química sólo podrá absorber radiación infrarroja si la vibración provoca un momento dipolo que **varíe** a las mismas frecuencias de la radiación infrarroja absorbida. Al medir y expresar gráficamente la energía absorbida por cada unión se tiene un espectro de infrarrojo, de tal modo que conociendo la energía absorbida se pueda deducir la unión química que esté causando esta absorción.



Los espectros de infrarrojo presentan un gráfico (Figura 32) donde se representa en la abscisas, la radiación infrarroja absorbida por las uniones químicas en términos de número de onda ( $\nu$ ) de la radiación (de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) y en las ordenas la absorbancia de las mismas.



**Figura 32. Representación de un espectro de infrarrojo.**

El espectrómetro de infrarrojo (IR) con transformada de Fourier (**FT**) permite la obtención de espectros de forma rápida y precisa.

El espectrómetro de IR con reflexión o reflectancia total atenuada (**ATR**) es una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal (prisma) transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo [37].

La espectroscopía de infrarrojo está considerada como una prueba de identidad. Sí se comparan los espectros de infrarrojo de un compuesto registrado con el de una muestra patrón del mismo compuesto, ambos serán idénticos.



---

### 3.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una **variación entálpica**; por ejemplo, la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

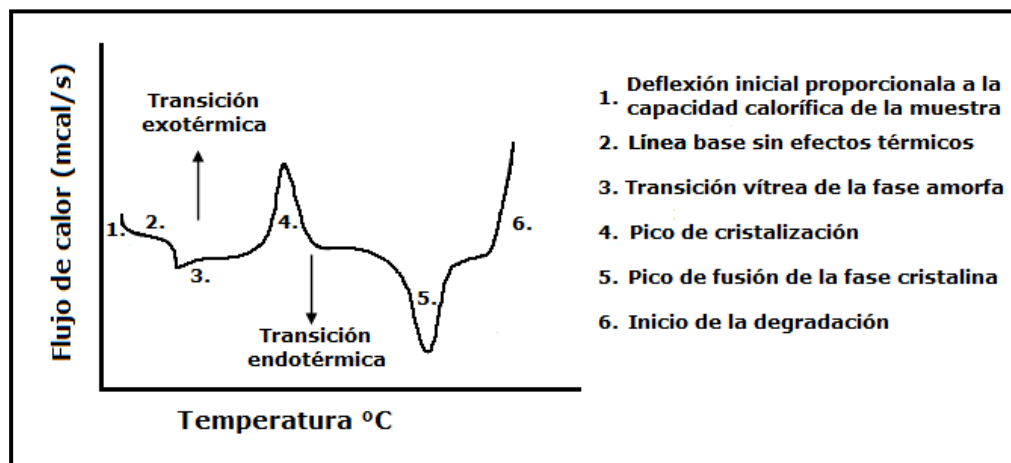
El equipo de calorimetría diferencial de barrido mide la diferencia de energía requerida para mantener la temperatura de la muestra igual a la temperatura de referencia de una muestra patrón, cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlada [38].

La señal que registra el equipo es la cantidad de energía que hay que suministrar o retirar de la muestra, para mantener a esta última y a la de referencia a la misma temperatura.

En un termograma típico (Figura 33), la ordenada da una medida directa de la entalpía de cualquier transición que ocasione un flujo diferencial de calor, entre la muestra y la referencia. La abscisa está representada por la temperatura.

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 [39].

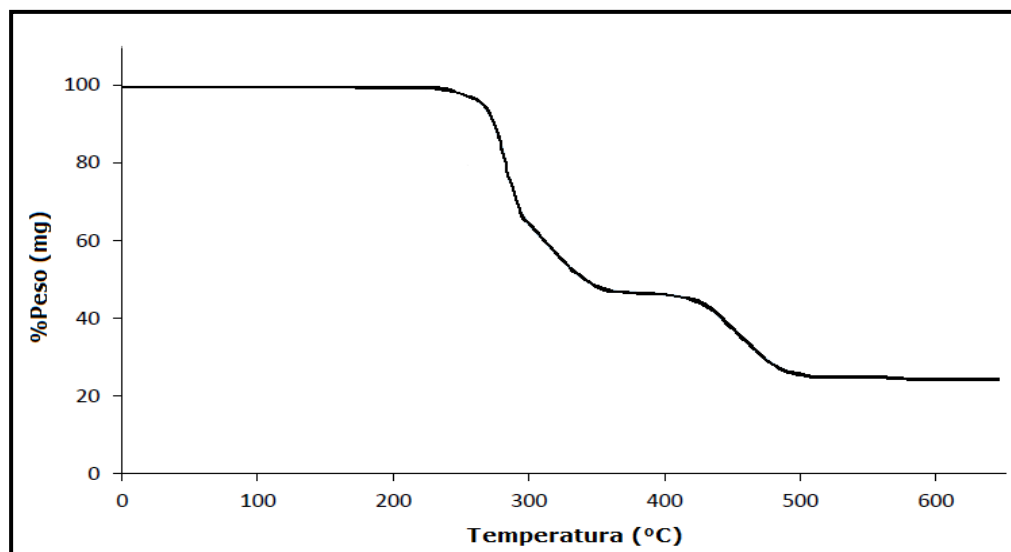




**Figura 33. Termograma típico de un polímero semicristalino.**

En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ).

### 3.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)



**Figura 34. Termograma típico de un estudio termogravimétrico.**



---

**E**l TGA es una técnica que mide la variación de la masa de un compuesto en función de la temperatura. Entre los cambios térmicos, que se presentan cuando hay un cambio en la masa de la muestra, se encuentran la descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción y vaporización [40].

Las mediciones pueden ser llevadas a cabo en aire o en atmósfera inerte (helio, argón o nitrógeno) y el peso es registrado en función de la temperatura, con una velocidad controlada (Figura 34) [41].

#### 3.4.4. Viscosimetría

**L**a **viscosidad** es la propiedad de los fluidos (líquido o gas) que caracteriza su comportamiento de flujo. A escala microscópica, la mayor o menor viscosidad de un fluido es consecuencia de la facilidad con que las partículas que lo constituyen se deslizan unas respecto a otras. En el caso de las disoluciones poliméricas, la viscosidad es bastante elevada debido al gran tamaño de las moléculas.

La viscosidad de un polímero en disolución depende de la naturaleza del mismo, del disolvente, de la distribución de pesos moleculares, de la concentración y de la temperatura.

La viscosidad de las disoluciones poliméricas se mide por comparación de la viscosidad de la disolución con la del disolvente puro. Dando como resultado los siguientes parámetros:

- ◆ Viscosidad relativa ( $\eta_r$ )

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$$



◆ Viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ )

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \frac{(t - t_0)}{t_0}$$

donde  $\eta$  y  $\eta_0$  son las viscosidades de la disolución y la del disolvente puro respectivamente,  $t$  es el tiempo de paso de la disolución por un capilar y  $t_0$  el tiempo de paso del disolvente puro por el mismo capilar.

Cuando se toma en cuenta el efecto de la **concentración** ( $C$ ) en la viscosidad, se utilizan otros dos parámetros:

◆ Viscosidad reducida ( $\eta_{red}$ )

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{(t - t_0)}{t_0} * \frac{1}{C}$$

◆ Viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ )

$$\eta_{inh} = \frac{(\ln \eta_{red})}{C}$$

La relación entre la viscosidad y la concentración fue demostrada por Huggins y Kraemer, con sus respectivas ecuaciones:

Ecuación de Huggins

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + \kappa_H [\eta]^2 C$$

Ecuación de Kraemer

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - \kappa_K [\eta]^2 C$$



---

Cuando las disoluciones se diluyen, estas expresiones se aproximan a dos líneas rectas que, extrapoladas a concentración nula, coinciden con el parámetro  $[\eta]$ . Este parámetro se conoce como **viscosidad intrínseca** y está directamente relacionado con el peso molecular del polímero en disolución, mediante la ecuación de **Mark-Houwink-Sakurada**.

$$[\eta] = K * \bar{M}_v^a$$

donde  $\bar{M}_v$  es el peso molecular promedio viscosimétrico,  $\kappa$  y  $a$  son constantes empíricas que dependen del polímero, del disolvente y de la temperatura. Estos parámetros se pueden encontrar, en algunos casos, en la literatura. Sin embargo, cuando se tiene un nuevo sistema polímero-disolvente, los parámetros  $\kappa$  y  $a$  se deben evaluar experimentalmente.

La viscosimetría es una técnica muy utilizada, debido a su relativa facilidad y rapidez para determinar el peso molecular viscosimétrico promedio de un polímero.



---

## 4. Desarrollo experimental

A continuación se describen los reactivos, equipos y procedimientos utilizados para llevar a cabo la síntesis del copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL).

### 4.1. Reactivos

En este trabajo se emplearon los siguientes reactivos:

- ◆ Quitosano, de bajo de peso molecular, fue adquirido en Sigma-Aldrich con las siguientes características:
  - Peso molecular de aproximadamente 50.000-190.000 daltons basados en viscosidad
  - Esta en forma  $\alpha$
  - Densidad: 0.15 a 0.3 g/cm<sup>3</sup>
  - Color beige
  - Grado de desacetilación  $\geq$  75-85%

Se utilizó como se recibió.

- ◆ N-vinilcaprolactama, fue adquirida en Sigma-Aldrich, con las siguientes características:
  - Peso molecular: 139.19 g/mol
  - Formula molecular: C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO
  - Sólido blanco cristalino
  - T<sub>b</sub>: 128°C
  - T<sub>m</sub>: 35-38°C
  - Densidad: 1.029 g/cm<sup>3</sup>





---

Se destiló a presión reducida para eliminar el inhibidor y se almacena en refrigeración.

- ◆ **Ácido acético (99,7%),** fue adquirido en Reproquifin, con las siguientes características:
  - **Peso molecular:** 60.05 g/mol
  - **Formula molecular:** CH<sub>3</sub>COOH
  - **Líquido transparente incoloro**
  - **Teb:** 118°C
  - **Tm:** 16.6°C
  - **Densidad:** 1.05 g/cm<sup>3</sup>

Se utilizó en solución al 10% en agua.

- ◆ **Acetona (99.5%),** fue adquirida en Reproquifin, con las siguientes características:
  - **Peso molecular:** 58.08 g/mol
  - **Formula molecular:** CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>
  - **Líquido incoloro**
  - **Teb:** 56.5°C
  - **Tm:** -94°C
  - **Densidad:** 0.79 g/cm<sup>3</sup>

Se utilizó como se recibió.

- ◆ **Ortofosfato trisódico dodecahidratado,** fue adquirido en Sigma-Aldrich, con las siguientes características:
  - **Peso molecular:** 380 g/mol
  - **Formula molecular:** Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\*12H<sub>2</sub>O
  - **Sólido blanco cristalino**



- 
- $T_{eb}$ : 100°C
  - $T_m$ : 77°C
  - Densidad: 1.67 g/cm<sup>3</sup>

Se utilizó como se recibió.

- ◆ Ácido bórico, fue adquirido en Sigma-Aldrich, con las siguientes características:
  - Peso molecular: 61.83 g/mol
  - Formula molecular: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>
  - Sólido blanco cristalino
  - $T_{eb}$ : 300°C
  - $T_m$ : 169°C
  - Densidad: 1.43 g/cm<sup>3</sup>

Se utilizó como se recibió.

- ◆ Ácido cítrico monohidratado, fue adquirido en J.T. Baker, con las siguientes características:
  - Peso molecular: 210.14 g/mol
  - Formula molecular: C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>\*H<sub>2</sub>O
  - Sólido blanco cristalino
  - $T_{eb}$ : 385.85°C
  - $T_m$ : 135-152°C
  - Densidad: 1.54 g/cm<sup>3</sup>

Se utilizó como se recibió.



## 4.2. Equipos

En este trabajo se emplearon los siguientes equipos:

- ◆ Irradiador gamma de cobalto-60, Gammabeam 651 PT (**GB651 PT**) [42] (Figura 35), ubicado en la unidad de radiación del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la UNAM.

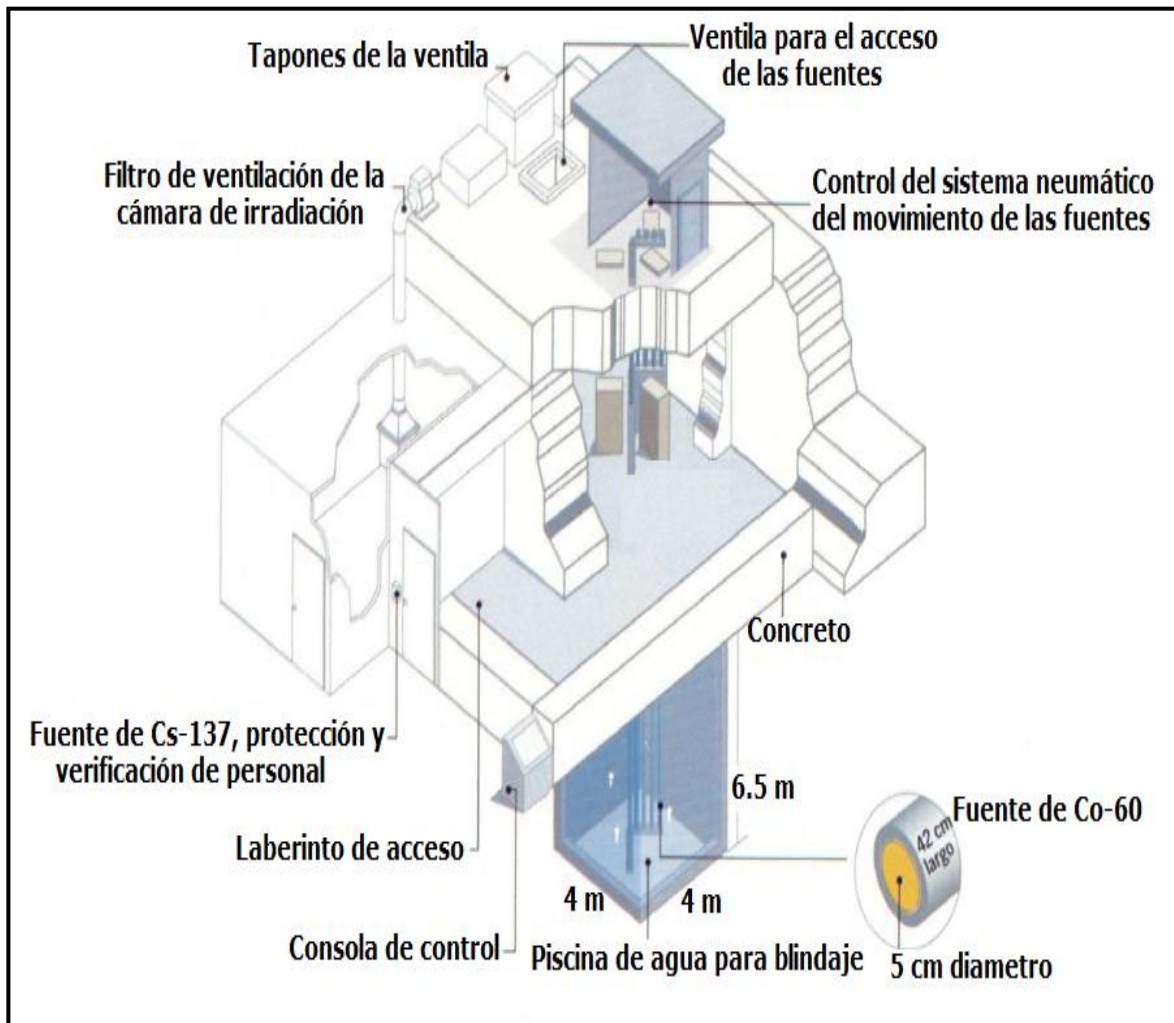


Figura 35. Representación esquemática del Irradiador Gammabeam de Co-60 651-PT [43].



- ◆ Espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada con punta diamante (**FTIR-ATR**) (Figura 36), ubicado en el ICN de la UNAM.



**Figura 36. Espectrómetro de FTIR-ATR.**

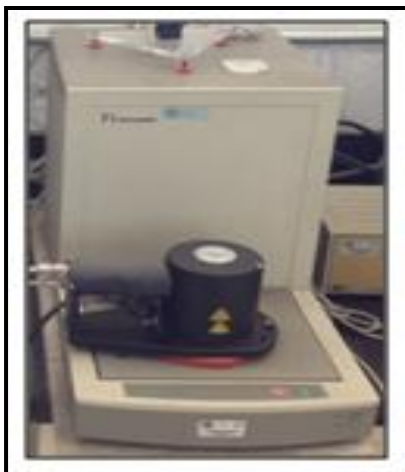
- ◆ Equipo de análisis termogravimétrico (**TGA**) Q50, TA Instruments (Figura 37), ubicado en el laboratorio de macromoléculas del ICN de la UNAM.



**Figura 37. TGA Q50.**



- ◆ Equipo de análisis diferencial de barrido (**DSC**) 2010, TA Instruments (Figura 38), ubicado en el laboratorio de macromoléculas del ICN de la UNAM.



**Figura 38. DSC 2010.**

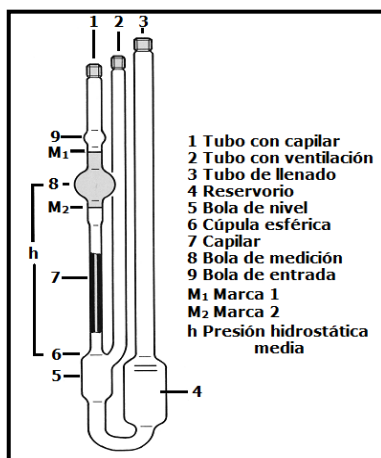
- ◆ pHmetro de mesa HI4212 , Hanna Instruments (Figura 39), con un electrodo de Ag/AgCl, inmerso en un electrolito de referencia (HI7071) de cloruro de plata y cloruro de potasio 3.5 M, ubicado en el laboratorio de macromoléculas del ICN de la UNAM.



**Figura 39. pHmetro.**



- ◆ Viscosímetro de Ubbelohde, equipado con un baño termostático, controlado por un recirculador de agua (Figura 40), ubicado en el laboratorio de macromoléculas del ICN de la UNAM.



**Figura 40. Representación esquemática del Viscosímetro Ubbelohde.**

- ◆ Crisol filtrante, con placa porosa, Kimax (Figura 41).



**Figura 41. Crisol filtrante.**

- ◆ Ampolleta de vidrio, tipo lápiz, Pyrex (Figura 42).

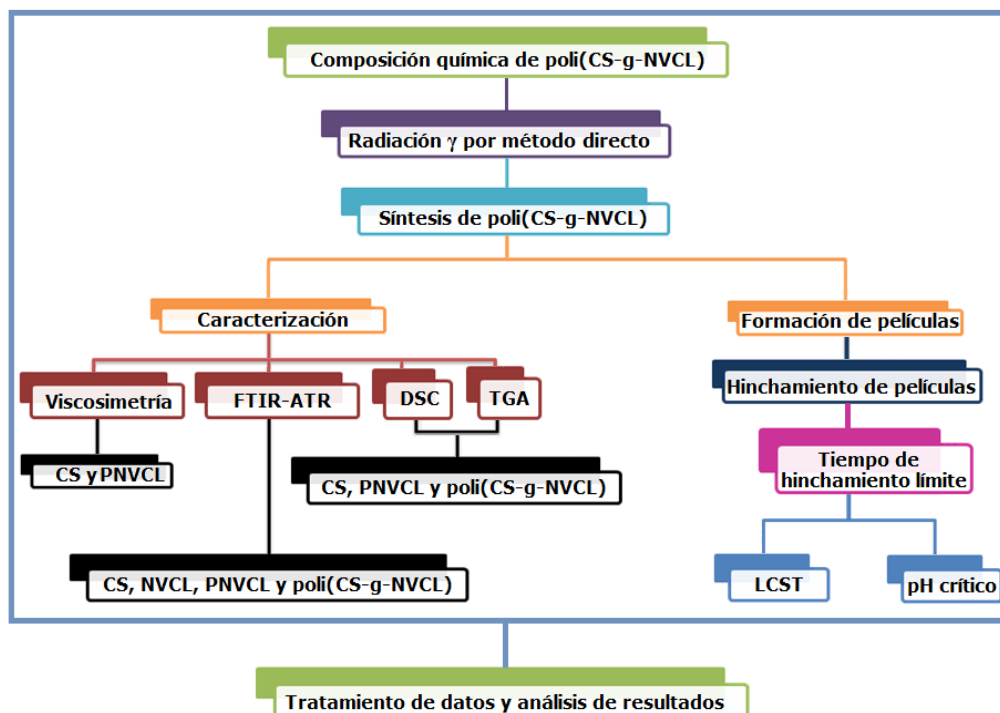


**Figura 42. Ampolleta de vidrio.**



### 4.3. Procedimientos

En este trabajo se empleó la siguiente metodología (Esquema 3).



Esquema 3. Metodología empleada.

#### 4.3.1. Composición química de poli(CS-g-NVCL)

Un conjunto de disoluciones de **distintas** concentraciones de CS (1, 3 y 4% p/v) con NVCL (13.78, 20.58, 27.78 y 34.98% p/v) en ácido acético al 10% en agua, fueron preparadas mediante el siguiente procedimiento:

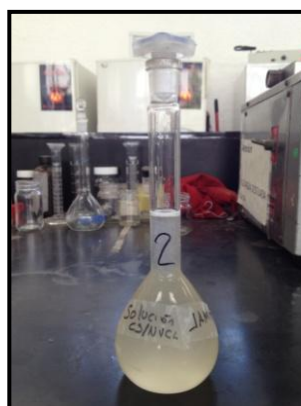
- 1) En un vaso de precipitados, se disolvió la cantidad deseada de CS en una solución de ácido acético al 10% en agua y, a continuación, se añadió la cantidad deseada de NVCL, se agitó hasta homogenizar (Figura 43).





**Figura 43. Disolución de CS y NVCL en ácido acético al 10% en agua.**

- 2) Se trasvasó la disolución de CS y NVCL a un matraz volumétrico de 100 mL con la ayuda de un agitador de vidrio y utilizando un embudo de vidrio. Se lavó varias veces el vaso de precipitado y el embudo con pequeñas porciones de una solución de ácido acético al 10% en agua. Aforar con una solución de ácido acético al 10% en agua con ayuda de una pipeta Pasteur. Tapar el matraz volumétrico y homogeneizar la disolución. Etiquetar el matraz volumétrico y refrigerar 48 h (Figura 44).



**Figura 44. Solución de CS/NVCL.**





#### 4.3.2. Síntesis de poli(CS-g-NVCL) por método directo

Para la síntesis del copolímero de injerto de NVCL en CS mediante radiación y se utilizó el **método directo**, y se procede de la siguiente manera:

- 1) Con una jeringa de vidrio, se transfirió entre 7 y 10 mL de la solución de CS/NVCL, previamente preparada, a una ampolleta de vidrio (Figura 45).



**Figura 45. Solución de CS/NVCL contenida en una ampolleta de vidrio.**

- 2) Posteriormente la ampolleta de vidrio se desgasifica mediante vacío; con cuatro ciclos de congelamiento (con nitrógeno líquido) y descongelamiento (con agua a temperatura ambiente), de 20 minutos cada uno (Figura 46).



**Figura 46. Desgasificación de ampolletas.**



- 3) Una vez desgasificada la ampolleta, se procede a sellarla con ayuda de un soplete (Figura 47), se refrigera hasta irradiar.



**Figura 47. Sellado de ampolletas.**

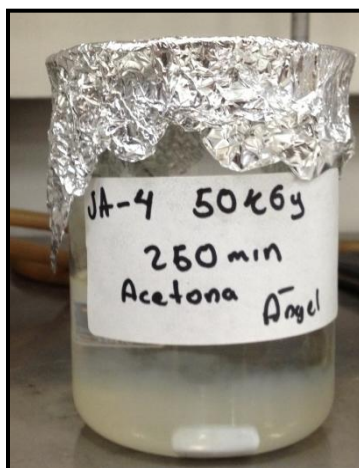
- 4) Sellada la ampolleta, se procede a irradiar la disolución a la dosis de radiación deseada (15-50 kGy) y a una intensidad de dosis de 11.96 kGy/h, a temperatura ambiente (Figura 48).



**Figura 48. Ampolleta después de irradiar.**

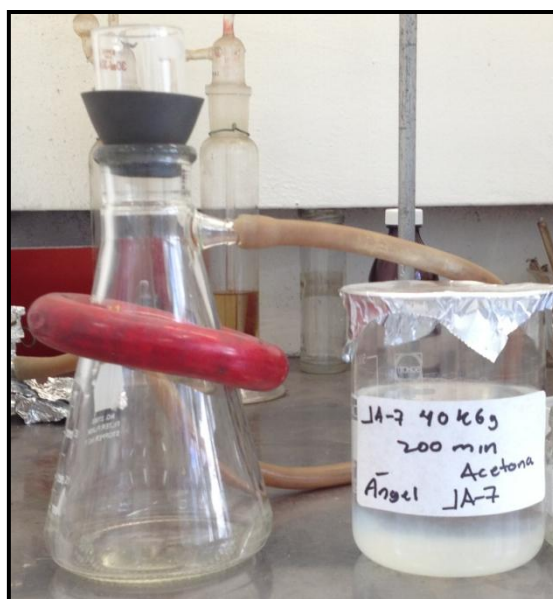


- 5) Terminado el tiempo de irradiación, se procede a abrir la ampolleta y precipitar el copolímero injertado en un exceso de acetona (Figura 49).



**Figura 49. Precipitación del copolímero de injerto.**

- 6) Obtenido el producto, se procede a filtrarlo en un crisol con placa porosa y secarlo en una estufa de vacío hasta peso constante (Figura 50).



**Figura 50. Filtración del producto.**



---

### 4.3.3. Formación de películas por el método de evaporación

Las películas del copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL) se obtuvieron por el método de evaporación de disolvente, de acuerdo al siguiente procedimiento:

- 1) Pesar la cantidad deseada de poli(CS-g-NVCL).
- 2) Disolver el poli(CS-g-NVCL) en una solución de ácido acético al 10% en agua.
- 3) Verter la disolución en una caja Petri o en un contenedor de teflón o plástico.
- 4) Colocar la caja Petri en una campana de extracción con una superficie nivelada.
- 5) Encender la campana e iniciar la evaporación a temperatura ambiente hasta la **formación de la película**.
- 6) Despegar la película de la caja Petri con la ayuda de un cúter.

#### 4.3.3.1. Hinchamiento de películas

##### 4.3.3.1.1. Tiempo de hinchamiento límite

Los estudios de hinchamiento de las películas obtenidas se llevaron a cabo de la siguiente forma:

- 1) Pesar las películas secas de poli(CS-g-NVCL).
- 2) Sumergir las películas de poli(CS-g-NVCL) en agua destilada, a temperatura ambiente por un tiempo determinado.
- 3) Transcurrido el tiempo, sacar las películas (de forma rápida y cuidadosa) y eliminar el excedente de líquido con un papel secante.
- 4) Pesar las películas y volver a sumergir en agua.



- 
- 5) Repetir este procedimiento hasta obtener un peso constante.
  - 6) Construir una gráfica de la dependencia del porcentaje de hinchamiento en función del tiempo.

El porcentaje de hinchamiento se determina mediante la siguiente expresión:

$$\%W = \frac{(W_S - W_0)}{W_0} * 100$$

donde  $W_S$  es el peso de la película hinchada y  $W_0$  es el peso inicial de la película (seca).

- 7) El **tiempo de hinchamiento límite** viene determinado por el punto en el cual el porcentaje de hinchamiento es constante.

#### 4.3.3.1.1.1. Determinación por hinchamiento del LCST

A partir del tiempo de hinchamiento límite, se cuantifica la capacidad de respuesta que tienen las películas de poli(CS-g-NVCL), en función de la temperatura, de la siguiente manera:

- 1) Pesar las películas secas de poli(CS-g-NVCL).
- 2) Sumergir las películas de poli(CS-g-NVCL) en agua destilada, a una temperatura determinada en un baño maría, hasta alcanzar el tiempo de hinchamiento límite.
- 3) Transcurrido el tiempo, sacar las películas (de forma rápida y cuidadosa) y eliminar el excedente de líquido con un papel secante.
- 4) Pesar las películas y volver a sumergir en agua destilada, a una temperatura diferente.
- 5) Repetir el procedimiento a diferentes temperaturas (24°C a 46 °C).
- 6) Construir una gráfica de la dependencia del porcentaje de hinchamiento en función de la temperatura, para encontrar el



---

**punto de inflexión**, el cual es la temperatura crítica inferior de disolución (**LCST**).

#### **4.3.3.1.1.2. Determinación por hinchamiento del pH crítico**

La sensibilidad al pH fue estimada a partir de la relación del tiempo de hinchamiento límite con la respuesta que tienen las películas de poli(CS-g-NVCL) al pH por medio del siguiente procedimiento:

- 1) Preparación de las siguientes soluciones:
  - a. Pesar 12.368 g de ácido bórico y 10.507 g de ácido cítrico en un vaso de precipitado. Disolver en 200 mL de agua destilada y transferir a un matraz volumétrico de 1000 mL. Llevar a aforo con agua destilada. Tapar el matraz y homogeneizar la disolución. Transferir la solución preparada a un frasco ámbar limpio y seco, etiquetarlo como **Solución I**.
  - b. Pesar 38.012 g de orto fosfato trisódico dodecahidratado en un vaso de precipitado. Disolver en 200 mL de agua destilada y transferir a un matraz volumétrico de 1000 mL. Llevar a aforo con agua destilada. Tapar el matraz y homogeneizar la disolución. Transferir la solución preparada a un frasco ámbar limpio y seco, etiquetarlo como **Solución II**.
- 2) Preparar diferentes soluciones buffer, a partir de la mezcla de la solución I y II (Tabla 4).



**Tabla 4. Preparación de soluciones buffer.**

<b>pH</b>	<b>Solución I (mL)</b>	<b>Solución II (mL)</b>
2	195	5
2.5	184	16
3	176	24
3.5	166	34
4	155	45
4.5	144	56
5	134	66
5.5	126	74
6	118	82
6.5	109	91
7	99	101
7.5	92	108
8	85	115
8.5	78	122
9	69	131
9.5	60	140
10	54	146
10.5	49	151
11	44	156

Con la ayuda de un pHmetro, ajustar el valor de pH deseado, agregando gota a gota de la solución I o II. Transferir las soluciones buffer a frascos ámbar limpios y secos, con el debido etiquetamiento.

- 3) Pesar las películas secas de poli(CS-g-NVCL).
- 4) Sumergir las películas de poli(CS-g-NVCL) en una solución buffer de pH conocido, a temperatura ambiente en un baño maría, hasta alcanzar el tiempo de hinchamiento límite.
- 5) Transcurrido el tiempo, sacar las películas (de forma rápida y cuidadosa) y eliminar el excedente de la solución buffer con un papel secante.





- 
- 6) Registrar diferentes pesos a diferentes valores de pH (de pH 2 hasta pH 11).
  - 7) Construir una gráfica de la dependencia del porcentaje de hinchamiento en función del pH, para con ello, encontrar el **punto de inflexión**, el cual es el **pH crítico**.

#### 4.3.4. Caracterización

##### 4.3.4.1. Viscosimetría

Se caracterizaron los cambios inducidos por la radiación  $\gamma$ , mediante la comparación de la viscosidad intrínseca del CS y la NVCL sin irradiar e irradiadas, obteniendo con ello la **degradación** y el **peso molecular** del CS y, la **polimerización** de la NVCL, por medio del siguiente procedimiento:

- 1) Se mide el tiempo de escurrimiento, a través de un capilar (viscosímetro Ubbelohde), de un conjunto de disoluciones a distintas concentraciones de CS y NVCL, irradiadas y sin irradiar; así como, el tiempo de escurrimiento del disolvente puro (disolución de ácido acético al 10% en agua), a 25°C. Todo ello por triplicado.
- 2) A partir de los valores anteriores, se calcula la viscosidad relativa ( $\eta_r$ ) y específica ( $\eta_{sp}$ ), lo que permite obtener la viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) y reducida ( $\eta_{red}$ ).
- 3) Se representa conjuntamente la viscosidad inherente y la reducida frente a la concentración del polímero disuelto y se realizan las regresiones lineales correspondientes. La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  será el valor medio de las ordenadas en el origen de ambos ajustes.





---

Una vez conocidas las viscosidades intrínsecas  $[\eta]$ :

- ◆ De la **NVCL**, irradiada y sin irradiar, se compraran para llevar a cabo un análisis de la **polimerización** que "sufre" la NVCL al ser irradiada.
- ◆ Del **CS**, irradiado y sin irradiar, se comparan para llevar a cabo un análisis de la **degradación** que "sufre" el CS al ser irradiado; por otra parte, se determina el **peso molecular promedio** del CS (sin irradiar) mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (MHS):

$$[\eta] = K * \bar{M}_v^a$$

#### 4.3.4.2. FTIR-ATR

**P**ara **confirmar** que se lleva a cabo el copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL), se compara el espectro de infrarrojo del CS, de la NVCL y del PNVCL. Estos se obtienen realizando el siguiente procedimiento:

- 1) La muestra se coloca sobre la celda de ATR.
- 2) Con la punta de diamante se ejerce presión sobre la muestra.
- 3) A la muestra se le realizan un total de 16 barridos en un rango de número de onda de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.4.3. DSC

**P**ara evaluar las **transiciones térmicas** (por calorimetría diferencial de barrido) presentes en el CS, la NVCL y el poli(CS-g-NVCL), se obtienen los termogramas, realizando el siguiente procedimiento.

- 1) Pesar entre 5 y 10 mg de la muestra a analizar.
- 2) Colocar la muestra y la referencia sobre los termopares del equipo.



- 
- 3) El análisis se hace a una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  bajo atmosfera de nitrógeno, partiendo de temperatura ambiente hasta los  $300^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.3.4.4. TGA

Para evaluar la **estabilidad térmica** (mediante el análisis termogravimétrico) del CS, la NVCL y el poli(CS-g-NVCL), se obtienen los termogramas, realizando el siguiente procedimiento:

- 1) Se tara el equipo colocando una charola de platino vacía y limpia en la plataforma.
- 2) Pesar entre 5 y 10 mg de la muestra a analizar.
- 3) Colocar la muestra en la charola.
- 4) El análisis se hace a una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  bajo atmosfera de nitrógeno, partiendo de la temperatura ambiente hasta los  $650^{\circ}\text{C}$ .



## 5. Resultados y análisis

### 5.1. Composición química de poli(CS-g-NVCL)

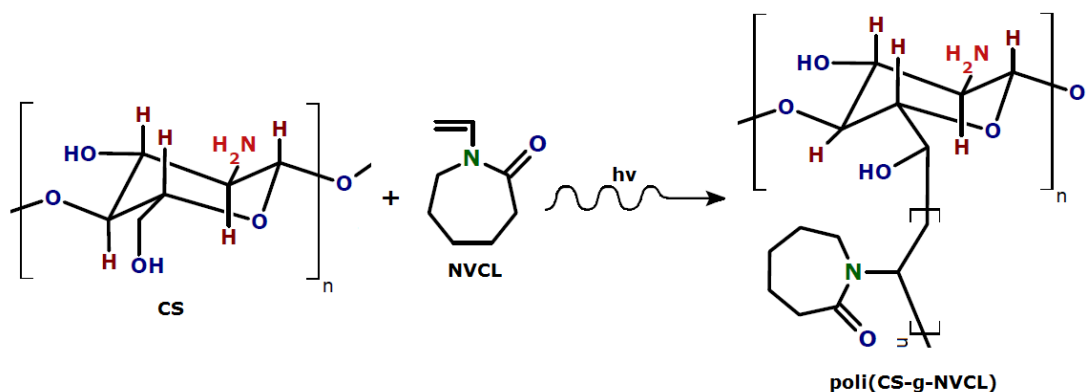
Se obtuvo un conjunto de soluciones transparentes de distintas concentraciones de CS con NVCL en ácido acético al 10% en agua, con la finalidad de sintetizar una serie de poli(CS-g-NVCL), a diferentes relaciones.

### 5.2. Síntesis de poli(CS-g-NVCL) por método directo

Se obtuvo el copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL), en estado sólido de color ámbar, mediante radiación y por método directo, a diferentes dosis de radiación y a diferentes concentraciones de CS y NVCL, a temperatura ambiente.

#### 5.2.1. Reacción de injerto de NVCL en CS

La reacción efectuada por la radiación gamma del cobalto-60, se representa en el Esquema 4.



Esquema 4. Reacción del copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL).

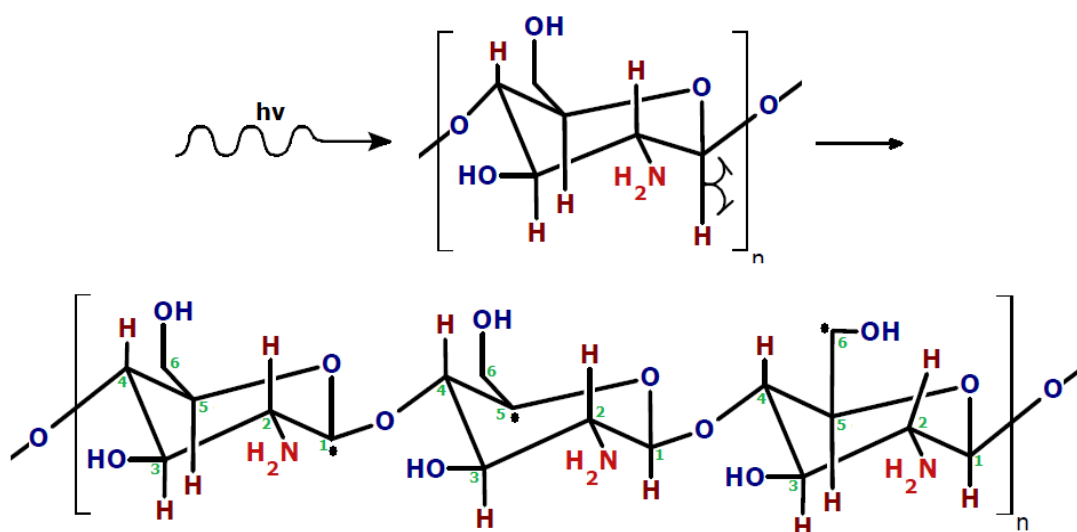


### 5.2.1.1. Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción inicia mediante la **formación** de sitios activos, principalmente **macroradicales**, en la estructura química del quitosano y la N-vinilcaprolactama, por acción de la radiación de  $\gamma$  (método directo).

#### ◆ Formación de sitios activos en el CS

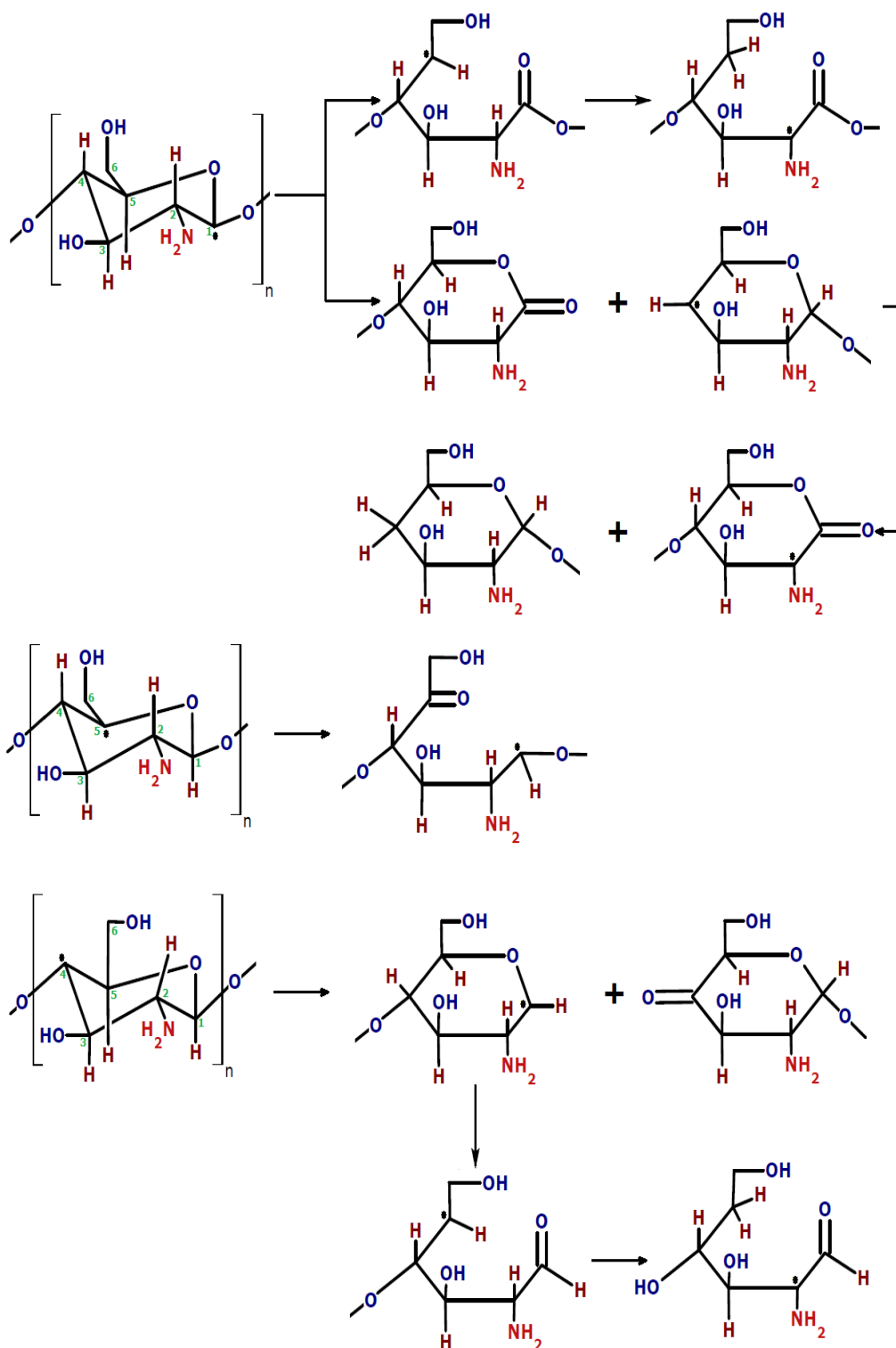
La radiación gamma **produce** la abstracción de un átomo de hidrógeno (H) [16, 44, 45]. Por tanto, los sitios activos en el quitosano, pueden producirse en las siguientes posiciones:



Esquema 5. Formación de algunas especies activas en el CS.

Como se observa en el Esquema 5, todos los enlaces **C-H** del anillo de la piranosa, así como, en el sustituyente **CH<sub>2</sub>-OH**, están involucrados en el proceso de formación de macroradicales, con muy **baja** selectividad hacia los radicales reactivos (como los radicales OH) [45]. Por otro lado, la especie **C<sub>6</sub>** es altamente reactiva y estable, a partir de la cual, se formará el producto de reacción.





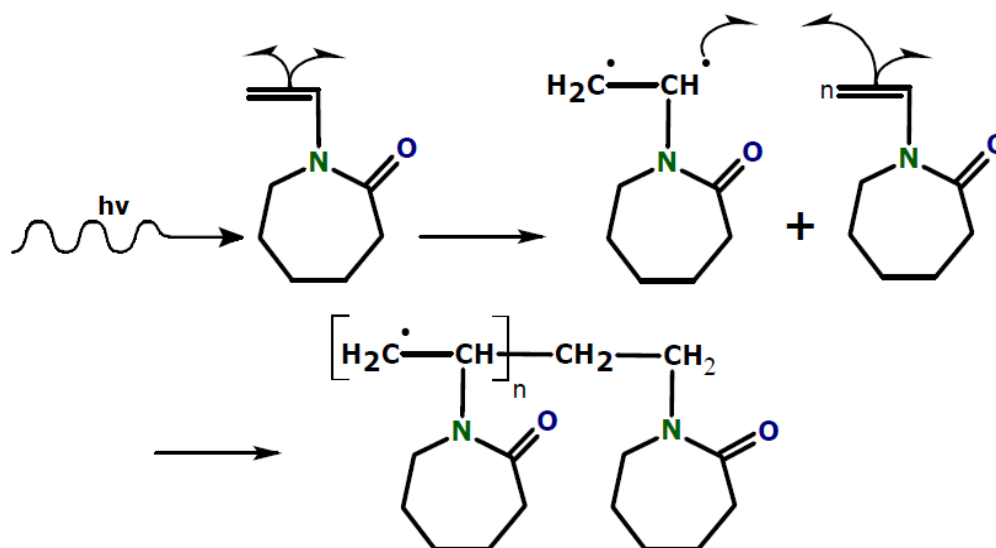
**Esquema 6. Escisión de cadena polimérica y de apertura de anillo en la estructura del CS por acción de la inestabilidad de las especies activas [45].**



Como se observa en el Esquema 6 las especies activas **C<sub>1</sub>**, **C<sub>4</sub>** y **C<sub>5</sub>** producen cetonas, aldehídos y grupos carboxílicos en la estructura de la piranosa. Éstas se someten a una **β-escisión** por debajo de la temperatura ambiente con la **apertura del anillo** ( radical C<sub>5</sub>) y a una **escisión de cadena** (radicales C<sub>1</sub> y C<sub>4</sub>) [44, 45], generando, radicales reactivos secundarios y carbonilos que llevan enlaces C-H activados.

◆ Formación de sitios activos en la NVCL

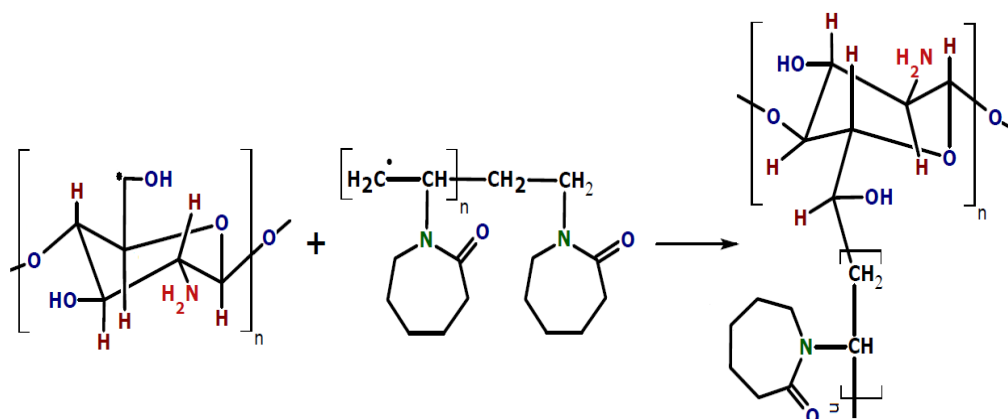
La radiación gamma **produce** especies activas en los monómeros de naturaleza vinílica. Estos macrorradicales iniciarán la homopolimerización en la NVCL (Esquema 7).



**Esquema 7. Formación de sitios activos y homopolimerización de la NVCL.**

Una vez formados los sitios activos en el CS y en la NVCL se inicia la formación del copolímero de injerto (Esquema 8).





**Esquema 8. Formación del copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL).**

El copolímero de injerto de NVCL en CS es controlado por la velocidad de difusión de la N-vinilcaprolactama a las vecindades de los macrorradicales del quitosano. Algunos de los **factores** que afectan estas vecindades y, por tanto la formación del **copolímero de injerto**, son el **disolvente**, la **dosis de radiación**, el **monómero** (concentración y reactividad), el **polímero** (concentración, reactividad y peso molecular) y las **condiciones de irradiación**. Estos afectan directamente en el porcentaje de injerto, en la degradación y en la homopolimerización, como se puede observar en los resultados.

#### **5.2.1.1.1. Efecto del disolvente en la copolimerización de injerto**

**P**ara llevar a cabo la copolimerización de injerto de NVCL en CS se realizó la **elección** de un buen disolvente, debido a que éste, tiene un efecto marcado en el porcentaje de injerto, en la degradación y en la homopolimerización. Para ello se realizó el siguiente análisis:



- 
- 1) En disolución, las especies reactivas poseen una mayor libertad de movimiento y se difunden en el volumen total del disolvente, aumentando así la probabilidad de colisión entre ellas.
  - 2) El disolvente debe de actuar sobre la matriz de reacción solvatándola y venciendo las fuerzas intermoleculares (puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals) que lo mantiene unido, pero sin dar lugar a la reacción.
  - 3) Tanto el CS como la NVCL deben de ser solubles en el disolvente.
    - a. El **CS**, al ser una base, forma sales con ácidos y origina polielectrolitos cuyas solubilidades son función de la naturaleza del anión involucrado, del grado de desacetilación, del peso molecular del polímero y de la temperatura [13].
    - b. La NVCL puede solubilizarse en disolventes polares y no polares, debido a su carácter anfifílico [34].
  - 4) El disolvente es el medio por el cual la NVCL es transportada hacia las vecindades de los macrorradicales del CS.

Por tanto, una **solución de ácido acético al 10% en agua** se eligió como disolvente. Cabe mencionar que la única afirmación hasta el momento es que ésta solución solubilizo al CS y a la NVCL obteniendo soluciones homogéneas (**5.1 Composición de poli(CS-g-NVCL)**, pág. 81).

#### **5.2.1.1.2. Efecto de la dosis de radiación en la copolimerización de injerto**

La dosis de radiación, tiene un efecto importante sobre la obtención del copolímero de injerto, ya que a partir de ésta, se determina el número de sitios activos de injerto. Los cuales pueden provocar la





degradación de la matriz polimérica, la homopolimerización del monómero o la obtención de copolímeros de injerto.

Para conocer cuál de ellos predomina, se **analizaron** los siguientes resultados:

#### 5.2.1.1.2.1. Degradación y peso molecular promedio del CS

Se determinó el peso molecular promedio y la degradación (por efecto de la radiación  $\gamma$ ) del CS mediante viscosimetría.

##### ◆ Peso molecular promedio del CS

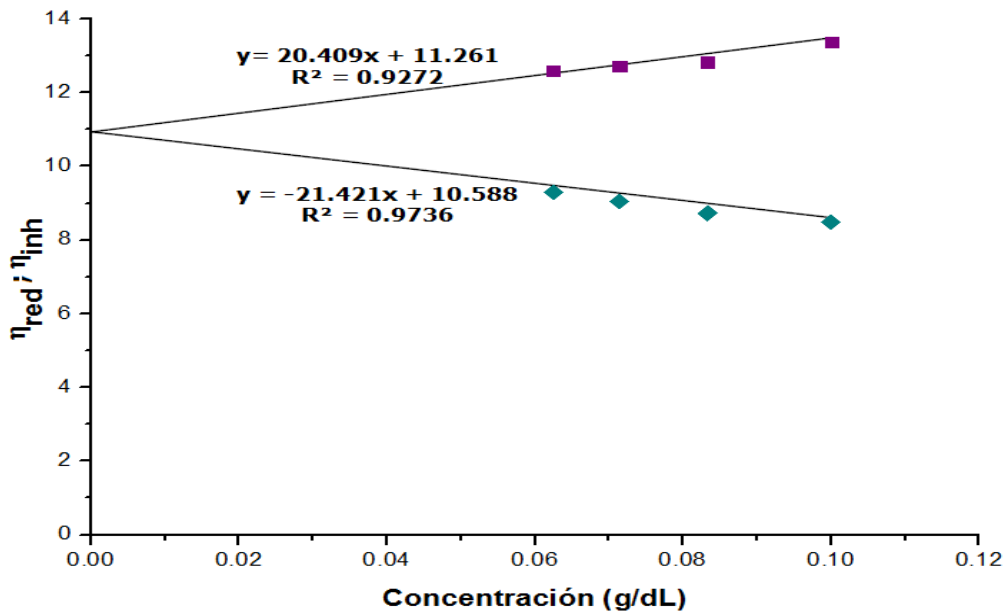
Las medidas viscosimétricas se **realizaron** de acuerdo a lo establecido en la parte experimental, obteniendo los siguientes resultados:

**Tabla 5. Resultados del análisis viscosimétrico, a 25 °C en una solución de ácido acético al 10% en agua de CS.**

Muestra	Concentración (g/dL)	T <sub>p</sub> (s)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
CS	0.1	93.5	2.33	1.33	13.37	8.49
	0.0833	82.76	2.06	1.06	12.83	8.72
	0.0714	76.3	1.90	0.90	12.71	9.04
	0.0625	71.5	1.78	0.78	12.60	9.29
Disolvente	-	40	-	-	-	-

En la Tabla 5 se observa la relación que existe en la disminución de la viscosidad reducida y del aumento en la viscosidad inherente con la disminución de la concentración del polímero; a partir de ello, obtenemos las ecuaciones de Huggins y Kraemer (Figura 51).





**Figura 51. Relación entre la  $\eta_{red}$  y la  $\eta_{inh}$  con la concentración del polímero, obteniendo con ello la  $\blacksquare$  Ecuación de Huggins y la  $\blacklozenge$  Ecuación de Kraemer.**

En la Figura 51 se afirma la **linealidad** de la  $\eta_{red}$  y la  $\eta_{inh}$  con la concentración del polímero, indicando que se cumplen las ecuaciones Huggins y Kraemer:

Ecuación de Huggins

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + \kappa_H[\eta]^2 C$$

Ecuación de Kraemer

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - \kappa_K[\eta]^2 C$$

Al extrapolar ambas líneas a concentración nula o obtener el valor medio de la ordenada al origen de las ecuaciones de Huggins y Kraemer [46] (representadas en la Figura 51) **se obtiene** la viscosidad intrínseca  **$[\eta]$** :

$$[\eta] = 10.92 \text{ dL/g}$$



Una vez obtenido el valor  $[\eta]$ , de nuestro sistema polímero-disolvente, se procedió a **determinar** el peso molecular promedio del CS en solución mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (**MHS**).

$$[\eta] = K * \bar{M}_v^a$$

donde  $\kappa$  y  $a$  son de  $1.81 * 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y  $0.93$  [47,48], respectivamente.

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{10.92 \frac{dL}{g}}{1.81 * 10^{-3} \frac{g}{mL}} * \frac{100mL}{dL} \right]^{1/0.93} = 1643004 \approx \bar{M}_w = 1.6 * 10^6 \frac{g}{mol}$$

Por tanto, se obtuvo el peso molecular promedio viscosimétrico del CS ( $\bar{M}_v$ ), el cual se aproxima, al peso molecular promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ), debido a que las mediciones se hicieron en un **buen disolvente**. Esto se puede afirmar mediante los siguientes resultados:

**Tabla 6. Constantes de Huggins ( $K_H$ ) y Kraemer ( $K_K$ ).**

<b>CS (g/dL)</b>	<b><math>K_H</math></b>	<b><math>K_K</math></b>	<b><math>K_H + K_K = 0.5</math></b>
0.1	0.20	0.20	0.40
0.0833	0.19	0.22	0.41
0.0714	0.21	0.22	0.43
0.0625	0.22	0.21	0.44

La Tabla 6 muestra las constantes de Huggins ( $K_H$ ) y de Kraemer ( $K_K$ ), las cuales fueron calculadas a partir de sus mismas ecuaciones. Estos parámetros ( $K_H$  y  $K_K$ ) son constantes hidrodinámicas, que **dependen** de las interacciones que se establecen entre las moléculas vecinas del polímero que se encuentra en solución. Suele adoptar valores comprendidos entre **0.3** (muy buenos disolventes) y 0.5 (disolventes theta o ideales). Valores superiores a 0.5 es indicativo de que el



polímero está sufriendo procesos de agregación [46, 49]. En ninguno de los casos se observan valores de  $K_H$  y  $K_K$  mayores a 0.5, lo que indica que no existen procesos de agregación; por otro lado, se aproxima a la relación de  $K_K + K_H = 0.5$ . Con ello se **confirma** que se eligió un buen disolvente para el CS y como consecuencia, la constante de **a** de **MHS** será cercana a 1 (0.93) y, por tanto, se afirma que  $\bar{M}_w \approx \bar{M}_w$  [46].

Los valores obtenidos del  $\bar{M}_w$  y de la  $[\eta]$  concuerda a los obtenidos por diversos autores [49-52], con condiciones semejantes.

◆ Degradación del CS

Los efectos de la radiación gamma sobre una solución de ácido acético al 10% en agua con CS, fueron evaluados mediante viscosimetría, obteniendo los siguientes resultados:

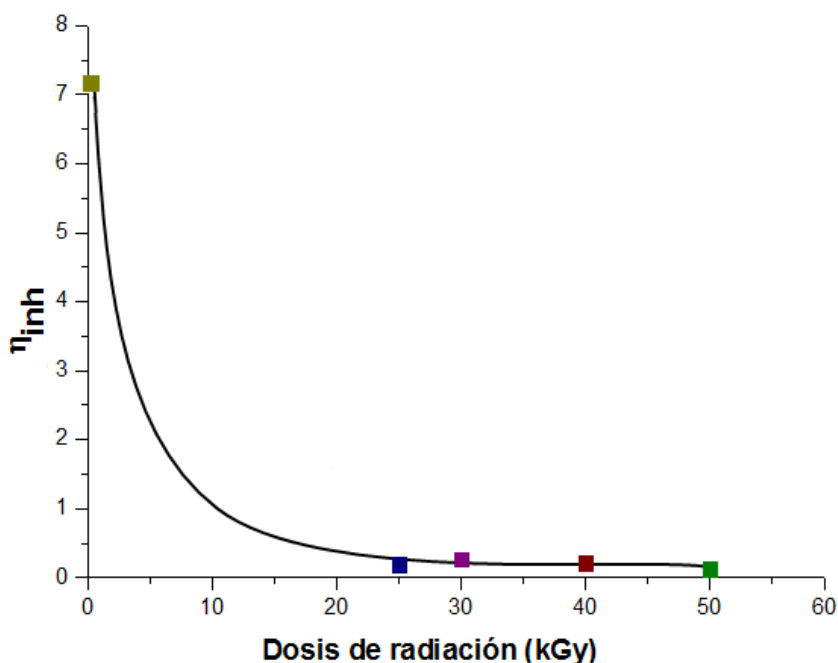


Figura 52. Efecto de la dosis de radiación sobre la viscosidad del CS (0.23 g/dL) en una solución de ácido acético al 10% en agua, a temperatura ambiente.



En la Figura 52 se observa una **disminución** drástica en la viscosidad del CS al irradiarlo a 25 kGy. Después de los 25 kGy los cambios en la viscosidad son prácticamente constantes al ir aumentando la dosis de radiación.

Se afirma que el CS al ser irradiado se **degrada**, debido a que sufre escisiones en la cadena principal y la apertura de anillo (Esquema 6), obteniendo una reducción en su viscosidad y por tanto, en su peso molecular.

#### 5.2.1.1.2.2. Polimerización de la NVCL

La polimerización de la NVCL por radiación gamma se evaluó mediante viscosimetría, obteniendo los siguientes resultados:

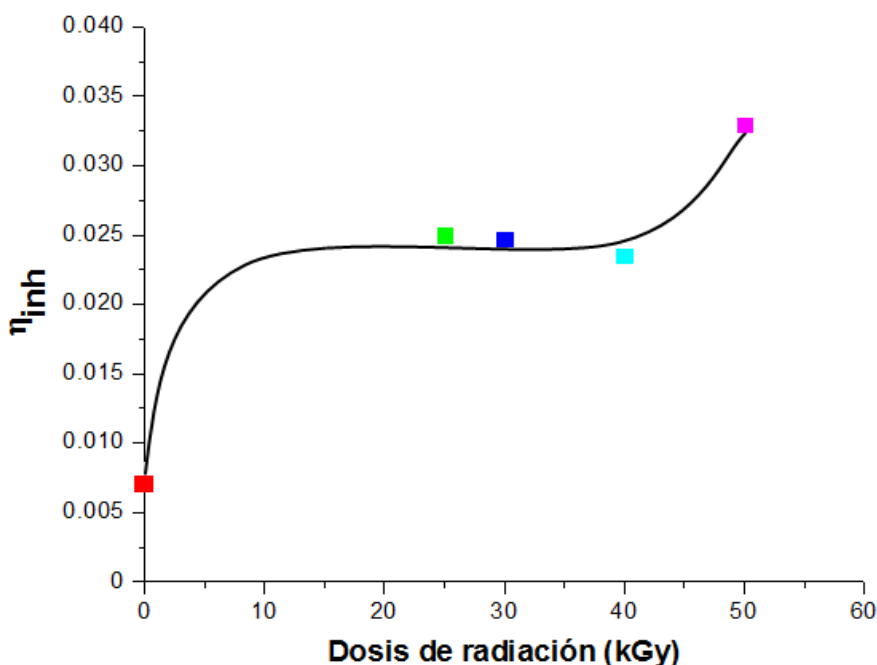


Figura 53. Efecto de la dosis de radiación sobre la viscosidad de la NVCL (13.89 g/dL) en una solución de ácido acético al 10% en agua, a temperatura ambiente.



---

La relación entre la viscosidad y la dosis a la cual se irradia la NVCL se muestra en la Figura 53, en la que se observa un **aumento** en la viscosidad al ir aumentado la dosis de radiación, obteniendo con ello un aumento en el peso molecular y por tanto, la polimerización de la NVCL (Esquema 7).

Los rendimientos de PNVCL son altos, indicando con ello que la NVCL tiene una alta reactividad al ser irradiada por rayos  $\gamma$ . Estos grados de homopolimerización se **confirman** por lo reportado por diversos autores, los cuales obtienen porcentajes mayores al 90% e incluso llegan a la formación de hidrogeles mediante la reticulación de la PNVCL en un intervalo de dosis de radiación de 40-200 kGy [53].

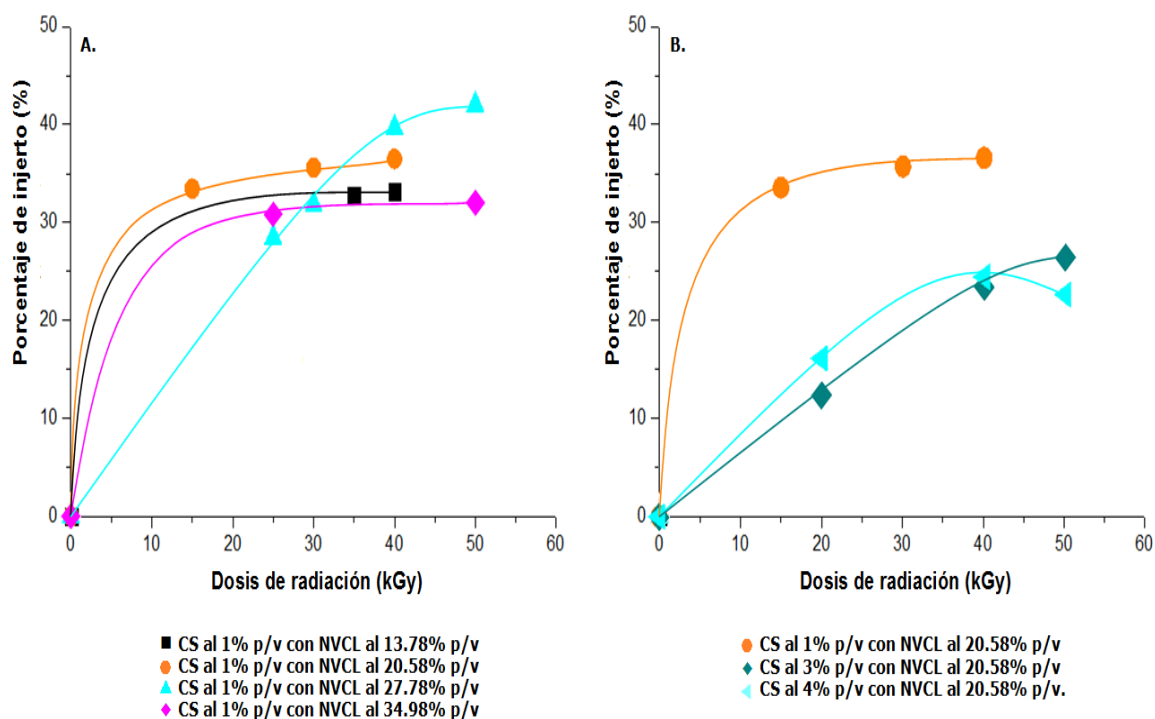
Por otro lado, la polimerización se ve favorecida por el **disolvente**, ya que éste incrementa la interacción entre las cadenas, por puentes de hidrógeno, haciendo que estén próximas entre ellas. La proximidad de las cadenas de la NVCL aumenta la probabilidad de reacción entre los sitios activos de las mismas, logrando con ello, altos porcentajes de homopolimerización.

#### **5.2.1.1.2.3. Porcentaje de injerto de poli(CS-g-NVCL)**

Los casos anteriores se llevaron a cabo por separado, en los que se observo de forma concisa la degradación del CS y la polimerización de la NVCL. A hora bien, al irradiarlos de manera conjunta estos resultados cabían por completo, debido a que **la radiación y no es selectiva**, teniendo con ello un efecto directo sobre el disolvente, el monómero y el polímero de manera simultánea, generando una competencia entre las respectivas reactividades , llegando así, a un factor importante que es la



**velocidad de reacción**; ésta se ve afectada por la **dosis** a la que se irradia la mezcla de CS con NVCL. A partir de ésta se da una disminución en la degradación y polimerización, aumentando la copolimerización de injerto, como se muestra a continuación:



**Figura 54. Efecto de la dosis de radiación en el porcentaje de injerto (%) variando la concentración de la NVCL (A.) y la del CS (B.).**

Los resultados obtenidos del porcentaje de injerto de NVCL en CS, a diferentes concentraciones, **mostraron** que no existe un cambio significativo en el porcentaje de injerto al aumentar la dosis arriba de los 20 kGy (Figura 54). Existe una marcada **tendencia a estabilizarse** al "sufrir" dicho aumento. Esto puede ser atribuido principalmente a dos factores; con el aumento en la dosis de radiación la viscosidad del sistema aumenta, debido a la homopolimerización resultante, limitando con ello la difusión del monómero en la matriz polimérica. Por otro lado,



el alto peso molecular del CS con el que se trabajo dificulta la difusión del monómero, dando con ello "bajos" porcentajes de injerto.

Como resultado se observa que la dosis de radiación actúa de manera uniforme en el sistema de reacción **favoreciendo** la copolimerización de injerto (a pesar de los "bajos" porcentajes).

### 5.2.1.1.3. Efecto de la concentración del monómero en la copolimerización de injerto

El estudio del efecto de la **concentración** del monómero en el porcentaje de injerto se muestra en la Figura 55, en la cual se observa un **aumento** en el porcentaje de injerto, con el incremento en la concentración del monómero, a diferentes dosis de radiación. La capacidad de los macroradicales del CS para capturar a la NVCL, depende de la **disponibilidad** de la NVCL a las vecindades del CS. Por lo tanto, un aumento en la concentración del monómero conduce a un aumento en el porcentaje de injerto.

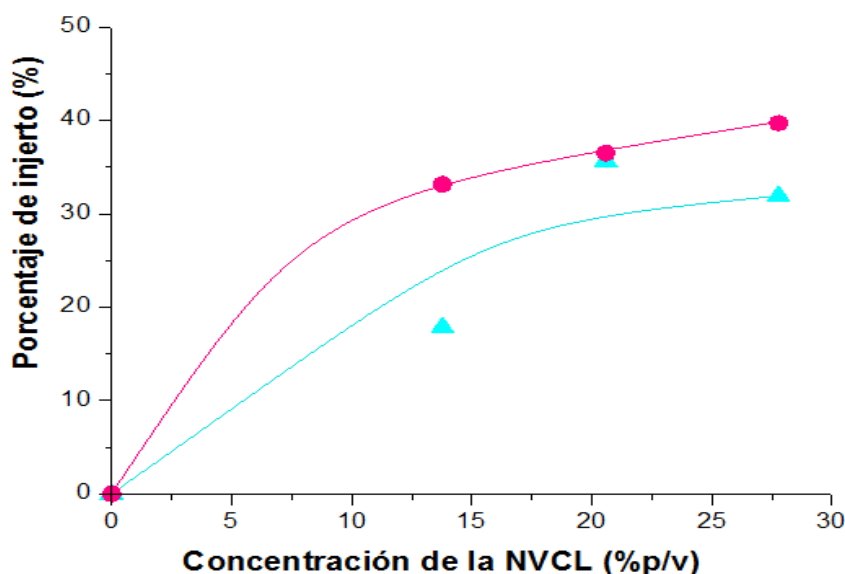


Figura 55. Efecto de la concentración de la NVCL en el porcentaje de injerto (%), a ▲ 30 y ● 40 kGy.





#### 5.2.1.1.4. Efecto de la concentración del polímero en la copolimerización de injerto

El efecto de la concentración del CS en el porcentaje de injerto, se presenta en la Figura 56. Con el aumento en la concentración del CS, el porcentaje de injerto aumenta hasta un máximo en 1 %p/v de CS, para disminuir notablemente a mayores concentraciones, lo que indica que los sitios activos de quitosano van en aumento y, que estos no están siendo ocupados, debido a probables recombinaciones de los radicales primarios y a que la viscosidad del sistema aumenta, reduciendo la migración de los radicales de la NVCL a las proximidades del CS.

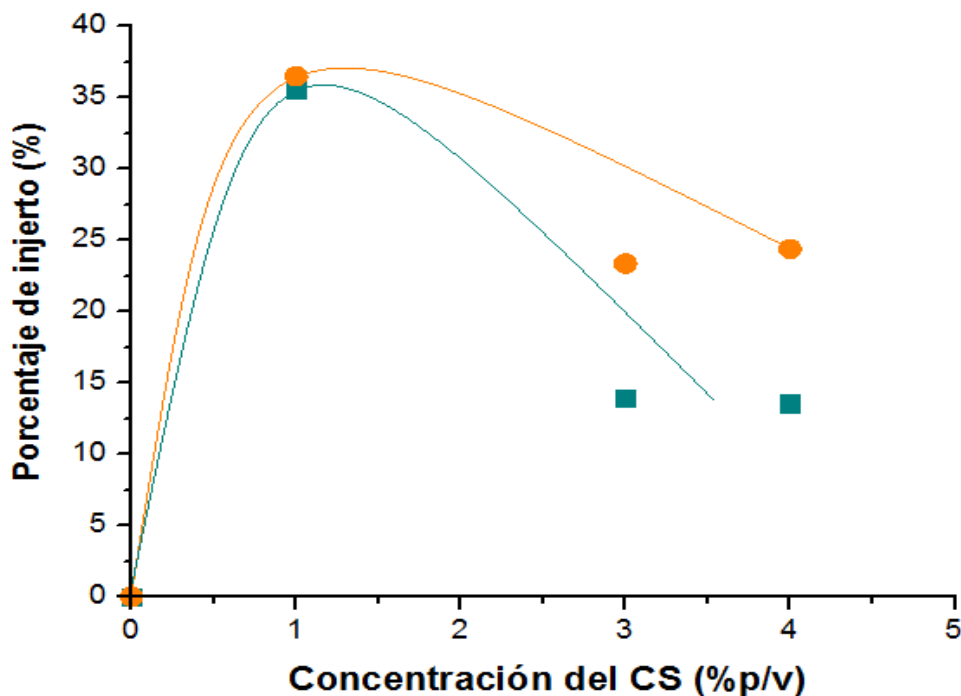


Figura 56. Efecto de la concentración del CS en el porcentaje de injerto (%), a ■ 30 y ● 40 kGy.



---

Se recalca la importancia de la interacción (puentes de hidrógeno) entre los grupos funcionales del CS (OH y NH<sub>2</sub>) y los de la NVCL (NR<sub>2</sub>CO) debido a que mantienen una proximidad entre sí, favoreciendo la formación de enlaces covalentes una vez que son irradiados. Esto provocará que las cadenas sigan esta vía y no la de degradación o homopolimerización.

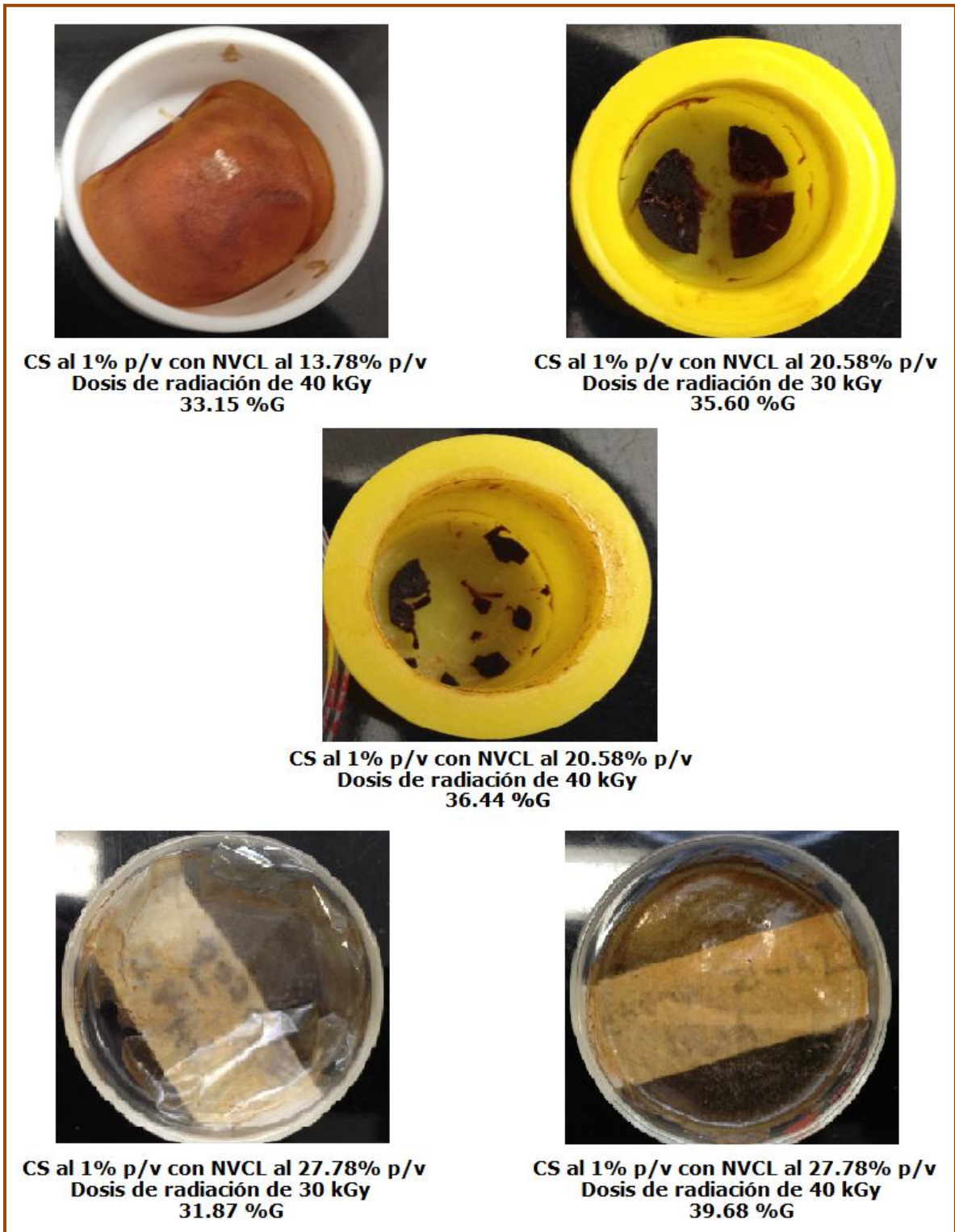
Por otro lado, para que el injerto **predomine** los radicales de la NVCL deben de ser considerablemente menores a los de la matriz polimérica, para así ocuparlos de una manera eficaz y rápida.

### 5.3. Formación de películas del poli(CS-g-NVCL)

Una de las grandes cualidades del CS es su capacidad para **formar** películas, dando con ello un gran número de aplicaciones. Éstas se pueden formar en diferentes tamaños, proporciones, grosores, etc..

Las propiedades filmogénicas del CS se deben a la **formación** de puentes de hidrogeno intermoleculares entre los grupo amino e hidroxilo de sus cadenas. El CS **conserva** ésta propiedad después de ser injertado, debido a que siguen existiendo estas interacciones. La Figura 57 muestra las **películas obtenidas** de los copolímeros de injerto después de la evaporación del disolvente a temperatura ambiente. Las películas de los copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL) son de color ámbar, homogéneas, de diferentes grosores y diferentes grados de dureza (la mayoría quebradizas), estas características dependen de la concentración en la que se encuentran e incluso del volumen que se utiliza para formarlas, así como de la dosis de radiación a la que se llevo a cabo el copolímero de injerto y el porcentaje de injerto.





**Figura 57. Formación de películas de poli(CS-g-NVCL).**



### 5.3.1. Hinchamiento de películas de poli(CS-g-NVCL)

Una vez obtenidas las películas del copolímero de injerto, se procede a realizar los estudios de hinchamiento. Obteniendo los resultados siguientes:

#### 5.3.1.1. Tiempo de hinchamiento límite

El equilibrio de hinchamiento se alcanza cuando se igualan la fuerza de hinchamiento y la fuerza elástica-retráctil; en el caso de nuestros copolímeros de injerto el equilibrio se alcanza alrededor de las **cuatro horas**, con altos porcentajes de hinchamiento, alrededor de **700%**, como lo muestra la Figura 58.

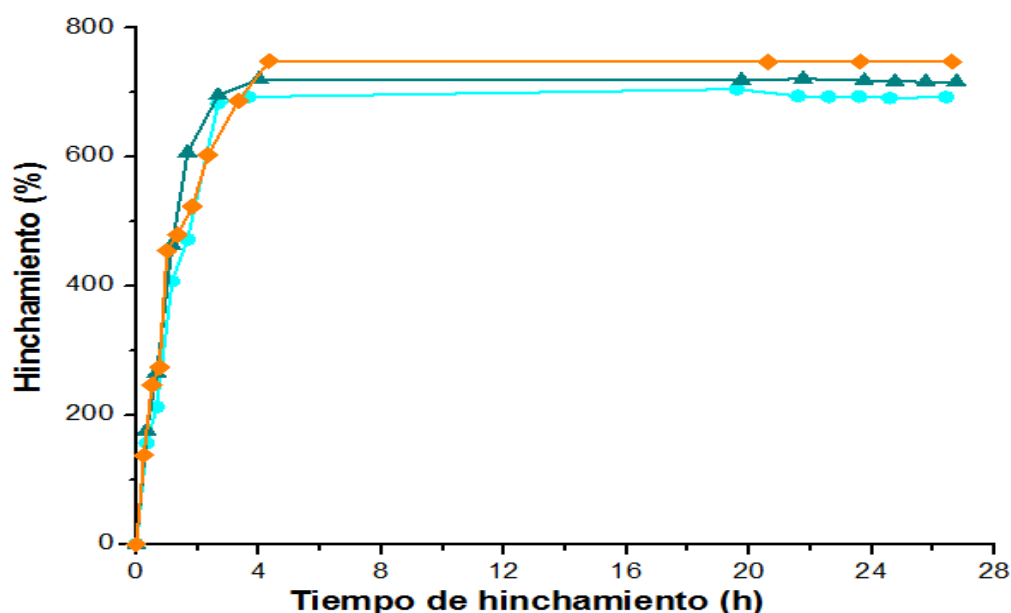


Figura 58. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de películas de diferente concentración, dosis de radiación y %g:

- ◆ CS al 1% con NVCL al 13.7% p/v; a 40 kGy y 33 %g
- CS al 1% con NVCL al 20.5% p/v; a 30 kGy y 35 %g
- ▲ CS al 1% con NVCL al 27.7% p/v; a 50 kGy y 42 %g



---

Se observa que las películas de poli(CS-g-NVCL) poseen **altos** porcentajes de hinchamiento en agua a temperatura ambiente. También se observa que **no hay cambios** significativos en el porcentaje de hinchamiento con las diferentes concentraciones o dosis de irradiación o porcentajes de injerto.

El tiempo de hinchamiento límite es **utilizado** para los estudios de pH crítico y del LCST como se muestra a continuación.

#### **5.3.1.1.1. Determinación por hinchamiento del LCST**

Uno de los estudios importantes que se realizaron en los copolímeros de injerto, es el de saber si cada componente conserva sus propiedades al ser injertados. Por lo cual, se evaluó la LCST, en una serie de diferentes copolímeros de injerto. Una temperatura crítica inferior de disolución de **34.5 °C** fue obtenida para cada uno de ellos. Ésta se observa claramente en la Figura 59.

Se observa que al ir aumentando la temperatura, el porcentaje de hinchamiento disminuye notoriamente, debido a los **cambios** que se presentan en la estructura de las cadenas de los copolímeros de injerto. Es decir, **por debajo** de la LCST, hay una solvatación de las cadenas del copolímero de injerto y la existencia de puentes de hidrógeno entre éstas y las moléculas del agua. Al aumentar la temperatura **por arriba** de la LCST, éstas interacciones se rompen y se incrementan las interacciones entre las cadenas poliméricas del copolímero de injerto (hay una rotación en la estructura, en las que se favorecen éstas interacciones) y como consecuencia, hay una liberación de las moléculas de agua, disminuyendo con ello el porcentaje de hinchamiento.



Por tanto, el copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL) presenta una buena sensibilidad térmica, proveniente de la NVCL, en el rango de las concentraciones utilizadas, de las dosis de radiación a las que se efectuó el copolímero de injerto y de los porcentajes de injerto obtenidos.

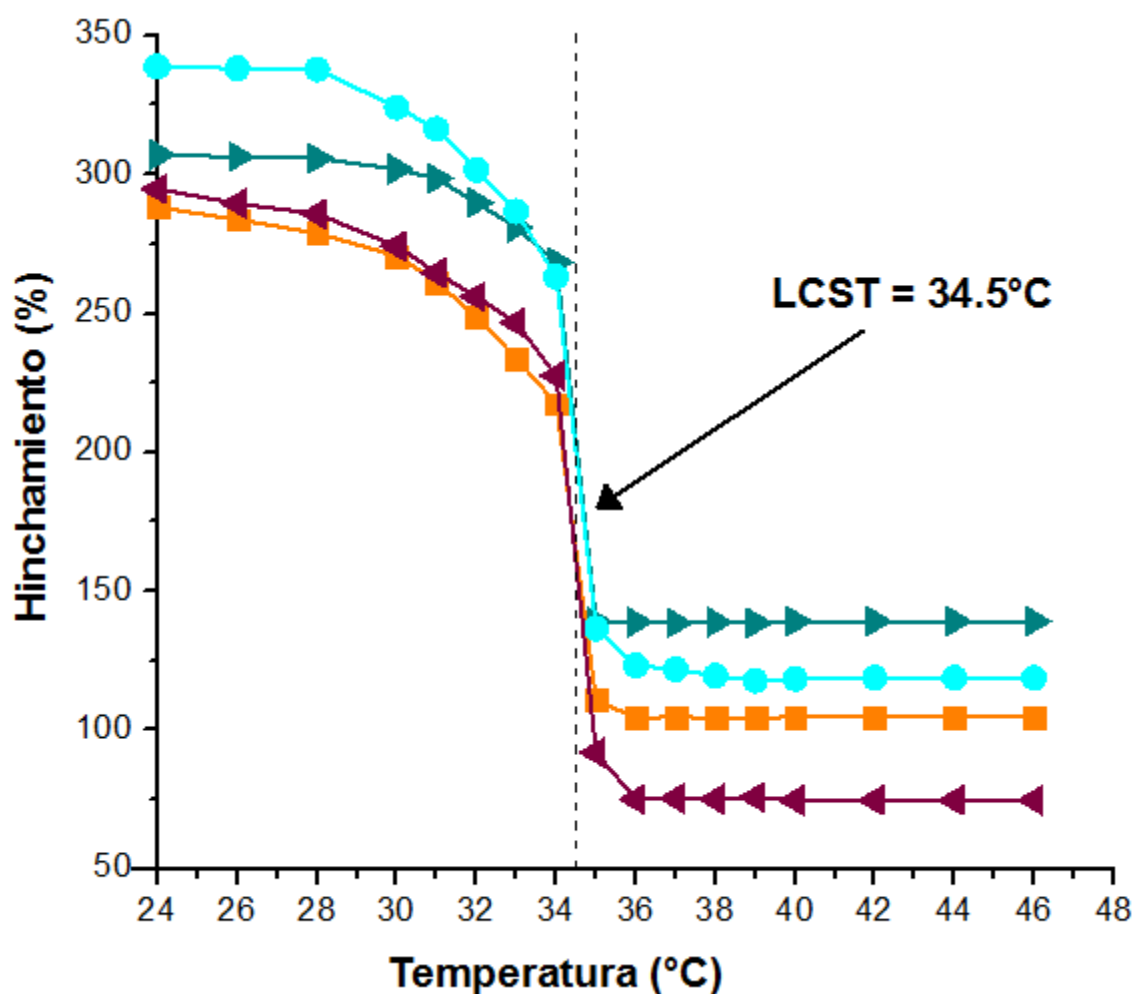


Figura 59. Determinación de la LCST en agua destilada para:

- CS al 1% con NVCL al 13.7% p/v; a 40 kGy y 33 %g
- ▶ CS al 1% con NVCL al 20.5% p/v; a 30 kGy y 35 %g
- CS al 1% con NVCL al 20.5% p/v; a 40 kGy y 36 %g
- ◀ CS al 1% con NVCL al 27.7% p/v; a 50 kGy y 42 %g



### 5.3.1.1.2. Determinación por hinchamiento del pH crítico

Otro parámetro importante que se estudió en los copolímeros de injerto obtenidos, fue la sensibilidad que tienen hacia el pH, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 60.

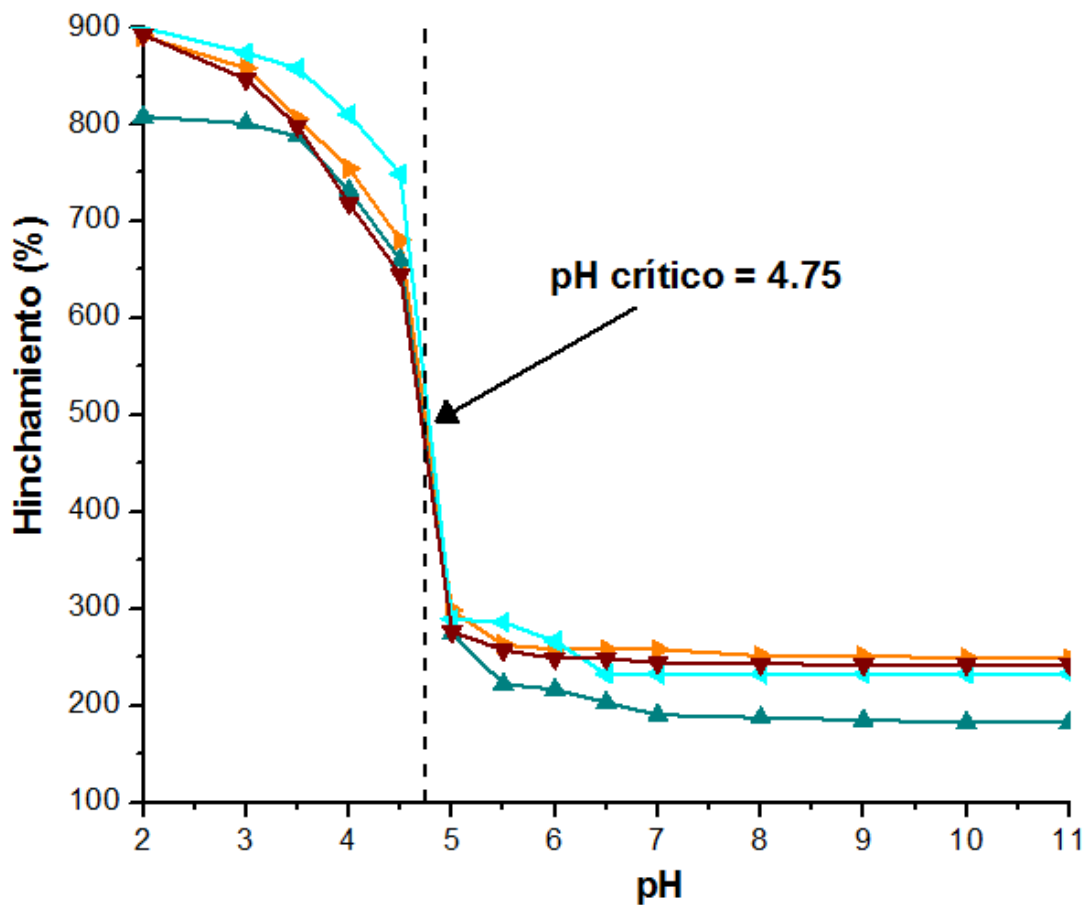


Figura 60. Determinación del pH crítico en agua destilada para:

- ▶ CS al 1% con NVCL al 13.7% p/v; a 40 kGy y 33 %g
- ▲ CS al 1% con NVCL al 20.5% p/v; a 30 kGy y 35 %g
- ▲ CS al 1% con NVCL al 20.5% p/v; a 40 kGy y 36 %g
- ▼ CS al 1% con NVCL al 27.7% p/v; a 50 kGy y 42 %g



---

En ésta se observa una **disminución** crítica en el porcentaje de hinchamiento a un pH de **4.75**, debido a que **por debajo** de éste valor, los enlaces de hidrógeno se disocian por la protonación de los grupos amino y se produce un rápido hinchamiento en la película (porcentajes altos de hinchamiento), mientras que **por encima** de éste valor los grupos amino se desprotonan, incrementando las interacciones entre las cadenas poliméricas del copolímero de injerto, provocando una disminución en los porcentajes de hinchamiento. Esta transición de pH es atribuida al **equilibrio** que existe entre las repulsiones electrostáticas y las interacciones hidrofóbicas.

De acuerdo a lo anterior, el copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL) presenta una buena sensibilidad al pH, proveniente del CS. Con lo que podemos **afirmar** que tanto el CS como la NVCL no pierden sus propiedades al llevar a cabo el copolímero de injerto. Obteniendo así, un copolímero de injerto sensible al pH y a la temperatura, dando con ello un incremento es sus posibles aplicaciones.

## 5.4. Caracterización

**E**l copolímero de injerto se caracterizó mediante FTIR-ATR, DSC y TGA como se muestra a continuación.

### 5.4.1. FTIR-ATR

**L**os espectros de infrarrojo del CS, la NVCL, el PNVCL y del poli(CS-g-NVCL) se muestran en la Figura 61. A partir de su comparación se confirma que se llevó a cabo con éxito el copolímero de injerto.





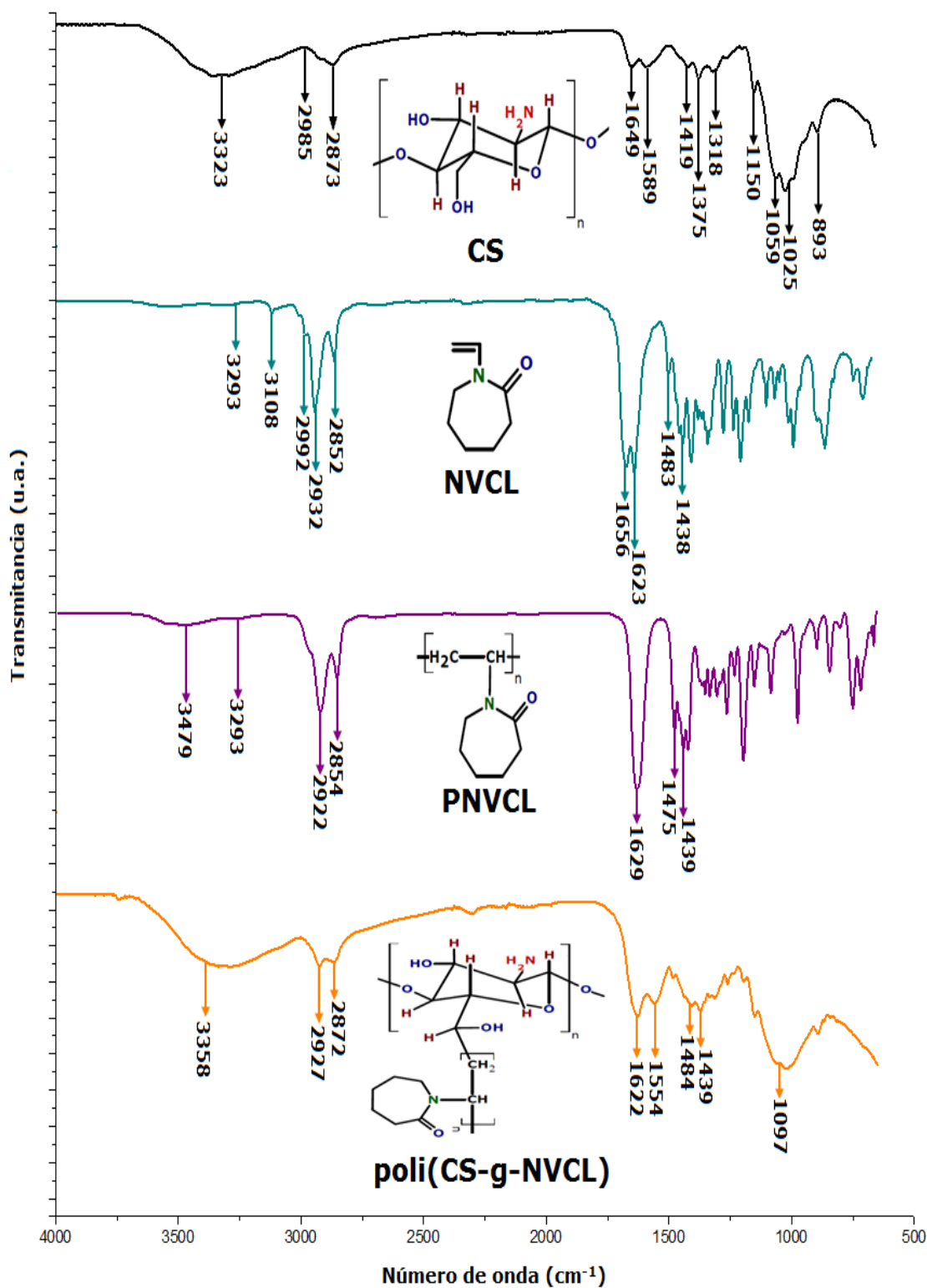


Figura 61. Espectros de infrarrojo del CS, la NVCL, del PNVCL y del poli(CS-g-NVCL).



---

Como se puede observar en la Figura 61, las **bandas** características del **CS** corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH) en  $3323\text{ cm}^{-1}$ , así como del estiramiento asimétrico de la amina primaria (-NH<sub>2</sub>) en  $3314\text{ cm}^{-1}$ ; en  $2985$  y  $2873\text{ cm}^{-1}$  se presenta el estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente del carbono alifático (C-H); en  $1649\text{ cm}^{-1}$  se muestra el grupo acetil amino y en  $1589\text{ cm}^{-1}$  la torsión en el plano de la amina primaria (-NH<sub>2</sub>); en  $1419\text{ cm}^{-1}$  se presentan la torsión de tijera de los metilenos (-CH<sub>2</sub>), en  $1375\text{ cm}^{-1}$  corresponde al -CH, en  $1318\text{ cm}^{-1}$  encontramos a la amida (-CONH<sub>2</sub>), en  $1150\text{ cm}^{-1}$  encontramos la tensión asimétrica del grupo C-O-C, en  $1059\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones propias de la estructura y  $1025\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la tensión de C-O correspondiente del alcohol primario; por ultimo en  $893\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la tensión de -CH de los grupos anoméricos.

Para la **NVCL** se encuentran las bandas características de estiramiento de N-H en  $3293\text{ cm}^{-1}$  proveniente de la amida, el estiramiento asimétrico HC= y simétrico H<sub>2</sub>C= se encuentra en  $2992$ - $3108\text{ cm}^{-1}$ ; en  $2932$ - $2852\text{ cm}^{-1}$  se observa los carbonos alifáticos, el enlace vinílico (HC=CH<sub>2</sub>) se observa en  $1656\text{ cm}^{-1}$ ; el estiramiento de los carbonilos de las amidas (C=O) en  $1623\text{ cm}^{-1}$ ; el enlace <sub>2</sub>HC-N se encuentra en  $1483\text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $1438\text{ cm}^{-1}$  corresponde al metileno-CH<sub>2</sub>.

En el caso de la **PNVCL** se observa la banda característica de los carbonilos en  $1629\text{ cm}^{-1}$ , desapareciendo la banda doble que se observaba en el espectro del monómero. Los carbonos alifáticos se observan en  $2922$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$ , en  $1434\text{ cm}^{-1}$  se encuentran los metilenos -CH<sub>2</sub>. Las señales características de los enlaces vinílicos ( $2992$ - $3108\text{ cm}^{-1}$ ) desaparecieron en el espectro del polímero. La



---

vibración de estiramiento -CN se encuentra en  $1475\text{ cm}^{-1}$ . Por último, se observa la vibración de estiramiento del OH y de la NH en  $3479$  y  $3293\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

El copolímero de injerto **poli(CS-g-NVCL)** presenta bandas características de ambos componentes; por un lado se encuentran el hidroxilo en  $3358\text{ cm}^{-1}$ , el cual pasa hacer en el injerto un **alcohol secundario** ( $1097\text{ cm}^{-1}$ ); en  $2927$  y  $2987\text{ cm}^{-1}$  se tiene a los carbonos alifáticos y en  $1622\text{ cm}^{-1}$  se encuentra el grupo amino, todas ellos provenientes del CS; por otro lado, la NVCL aporta las bandas de la amida en  $1554\text{ cm}^{-1}$  y el enlace -CN se presenta en  $1484\text{ cm}^{-1}$ , con la deformación de C-H en  $1439\text{ cm}^{-1}$ . Esto confirma que se llevó a cabo con éxito el copolímero de injerto, manteniendo las propiedades de sensibilidad al pH y a la temperatura de ambos componentes, brindándole una funcionalidad mayor al copolímero de injerto. También se confirma que hay una unión covalente en el  $C_6$  del CS con la NVCL formando un alcohol secundario.

#### 5.4.2. DSC

La Figura 62 muestra las curvas calorimétricas del PNVCCL, CS y poli(CS-g-NVCL); en ella se observa para el **PNVCCL** una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en  $124^\circ\text{C}$ . La alta  $T_g$  indica que el PNVCCL se encuentra en estado amorfo con una cadena rígida de alto peso molecular. En el caso **CS** encontramos su punto de fusión de la fase cristalina ( $T_m$ ) en  $104^\circ\text{C}$  en cuyo caso no es posible observar la  $T_g$ , ésta se encuentra reportada en  $53^\circ\text{C}$  [54], indicando que es un polímero semicristalino. Por último, encontramos la curva calorimétrica del **poli(CS-g-NVCL)**, se observa una banda ancha correspondiente al



punto de fusión de la fase cristalina en 160°C. Ésta banda ancha muestra que podría haber alguna irregularidad en la estructura del poli(CS-g-NVCL).

Al comparar los puntos de fusión de fase cristalina del poli(CS-g-NVCL) con los del CS y NVCL se confirma que existe una interacción entre las cadenas de la NVCL con el CS, por tanto se llevó a cabo con éxito el injerto. El  $T_m$  de la NVCL se encuentra reportada en 37°C [55].

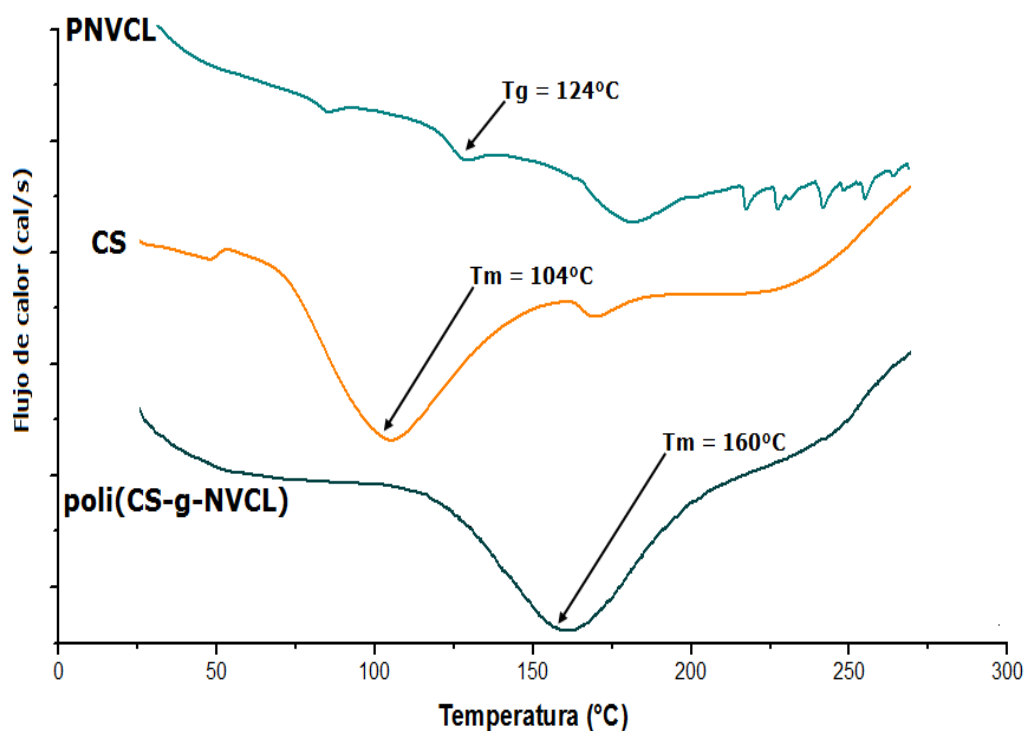


Figura 62. Termogramas de DSC del -PNVCL, -CS y -poli(CS-g-NVCL).

### 5.4.3. TGA

La estabilidad térmica del PNVCL, CS y poli(CS-g-NVCL) se presentan en la Figura 63. En el termograma del **PNVCL** se observa la pérdida inicial de agua en aproximadamente 70°C; seguido de un máximo en disminución de peso en alrededor de 400°C llegando al cero por ciento,



ésta disminución es debida a la degradación térmica del polímero. El termograma del **CS** exhibe en un rango de 30 a 130°C la pérdida de agua y la descomposición característica de los polímeros de "bajo" peso molecular. Se observa un segundo intervalo de 276 a 480°C atribuido al complejo proceso de degradación del CS, el cual incluye la escisión de cadena, la deshidratación de la piranosa y la apertura de la misma (Esquema 6). Su descomposición continuo hasta 700°C. Para el **poli(CS-g-NVCL)** se observa que la segunda etapa de degradación inicia en 260°C, ésta es **menor** que la del CS y PNVCL. La tercera y cuarta etapa de la degradación se da en los intervalos 385-550°C y 550-800°C respectivamente, indicando que la degradación del injerto es más rápida y que la estabilidad térmica del CS y el PNVCL se redujo después de la copolimerización de injerto. Con ello se confirma que el CS y la NVCL "sufren" un cambio en su estructura debido al injerto de la NVCL en CS.

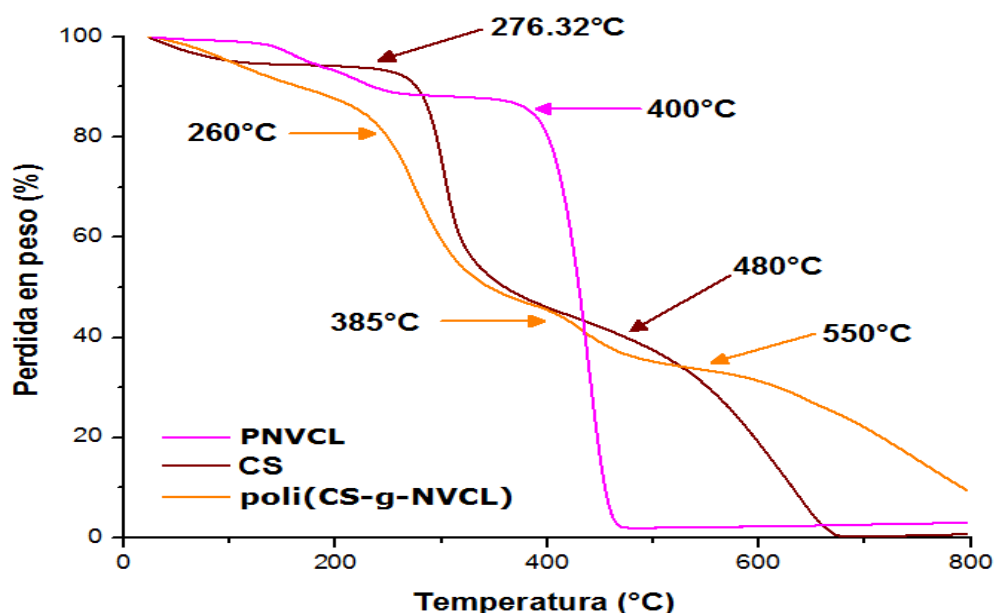


Figura 63. Termogramas de TGA del -PNVCL, -CS y -poli(CS-g-NVCL).



---

## 6. Conclusiones

De acuerdo a los **resultados** obtenidos se concluye lo siguiente:

Se sintetizó el copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL) mediante radiación gamma por método directo.

Se analizó el efecto de la concentración del monómero, del polímero, del disolvente y la dosis de radiación en el porcentaje de injerto.

Se realizó la caracterización del copolímero de injerto poli(CS-g-NVCL) mediante espectroscopia de infrarrojo; análisis termogravimétrico; calorimetría diferencial de barrido y viscosimetría.

Se realizó la formación de películas de los copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL) por método de evaporación del disolvente.

Se obtuvo el tiempo de hinchamiento límite de las películas de los copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL).

Se determinó la LCST (34.5°C) de los copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL).

Se determinó el pH crítico (4.7) de los copolímeros de injerto poli(CS-g-NVCL).

Por último se afirma que el copolímero obtenido presenta potenciales aplicaciones en sistemas de liberación de fármacos, debido a que presenta una buena sensibilidad al pH y a la temperatura, logrando con ello la captación y liberación del fármaco.



---

## 7. Bibliografía

- [1] A.S. Carreira, F.A.M.M. Gonçalves, P.V. Mendonça, M.H. Gil, J.F.J. Coelho. Temperature and pH responsive polymers based on chitosan: Applications and new graft copolymerization strategies based on living radical polymerization. *Carbohydrate Polymers* 80 (2010) 618–630.
- [2] Encarnación Cano Serrano, Marina Urbina Fraile. *Polímeros Inteligentes y Aplicaciones. Informe de Vigilancia Tecnológica.* (2009).
- [3] Javier Reguera Gómez. Estudio de la transición inversa con la temperatura en polímeros tipo elastina con creciente funcionalidad. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid (2008).
- [4] C. Alexander, K.M. Shakesheff. Responsive polymers at the biology/materials science interface. *Adv. Matter* 18 (2006) 3321-3328.
- [5] J. Kopecek. Smart and genetically engineered biomaterials and drug delivery systems. *Eur. J. Pharm. Sci.* 20, 1-16, 2003.
- [6] A.S. Hoffman. Selecting the right polymer for biomedical applications. *Polymers in Drug Delivery* Taylor & Francis, Boca Raton (2006) 7-22.
- [7] M.H. Casimiro, M.L. Botelho, J.P. Leal, M.H. Gil. Study on chemical, UV and gamma radiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto chitosan. *Radiation Physics and Chemistry* 72 (2005) 731–735.
- [8] Valeria Alzari, Orietta Monticelli, Daniele Nuvoli, José M. Kenny, and Alberto Mariani. Stimuli Responsive Hydrogels Prepared by Frontal Polymerization. *Biomacromolecules* 10 (2009) 2672–2677.



- 
- [9] Özlem Polat. Polymerization and Polymer Characterization of N-vinylcaprolactam. A Thesis Submitted to The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University (2005).
- [10] Hong Cai, Zheng Pu Zhang, Ping Chuan Sun, Bing Lin He, Xiao Xia Zhu. Synthesis and characterization of thermo- and pH- sensitive hydrogels based on Chitosan-grafted N-isopropylacrylamide via  $\gamma$ -radiation. *Radiation Physics and Chemistry* 74 (2005) 26–30.
- [11] Jaroslaw M. Wasikiewicz, Fumio Yoshii, Naotsugu Nagasawa, Radoslaw A. Wach, Hiroshi Mitomo. Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods. *Radiation Physics and Chemistry* 73 (2005) 287–295.
- [12] Li Yu, Yu He, Liang Bin, Fang Yue'e. Study of Radiation-Induced Graft Copolymerization of Butyl Acrylate onto Chitosan in Acetic Acid Aqueous Solution. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 90 2855–2860.
- [13] Enrique Agulló, Carlos Peniche, Cristián Tapia, Waldo Argüelles, Francisco Goycoolea. *Quitina y Quitosano: Obtención, caracterización y aplicaciones* (2004). Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú.
- [14] Juan Coreño-Alonso y María Teresa Méndez-Bautista. Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educación Química* 21(4) (2010) 291-299.
- [15] Navarrete M. *Introducción al estudio de los radioisótopos* (1979). Ediciones del Sector Eléctrico.
- [16] María Martínez, Roberto Benavides, Héctor Carrasco. Efecto de la radiación ionizante en polímeros. *Contribuciones del Instituto*





- 
- Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México. Edición conmemorativa (2010).
- [17] David J. T. Hill, Andrew K. Whittaker. Radiation Chemistry of Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [18] N. Anjum, Y. Chevlot, B. Gupta, D. Léonard, H. J. Mathieu, L. A. Pruitt, L. Ruiz-Taylor, M. Scholz. Radiation Effects on Polymers for Biological Use. Springer (2003).
- [19] Bhattacharya A. Radiation and industrial polymers. Progress in Polymer Science 25 (3) (2000) 371-401.
- [20] Emilio Bucio, Ángel Contreras-García, H. Iván Meléndez-Ortiz, Franklin D. Muñoz-Muñoz, Carmen Álvarez-Lorenzo, Ángel Concheiro. Smart Polymers for Biomedical Applications and Graft Synthesis by  $\gamma$ -Rays. Smart Polymer Materials for Bio Applications (2010) 277-306.
- [21] Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems, New York, Interscience (1962).
- [22] Jones Richard A., David J. Groves & Ward. An investigation into the Relationship between Gel-effective and Total Numbers of Crosslinks in Irradiated LLDPE. Polymer International 443 (1997) 300-310.
- [23] D.K. Gilding, A.M. Reed. Biodegradable polymers for use in surgery—polyglycolic/poly(lactic acid) homo- and copolymers: 1. Polymer 20 (12) 1459-1464.
- [24] Ph. Dubois, N. Ropson, R. Jérôme, Ph. Teyssié. Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactides. 19. Kinetics of Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Initiated with Functional Aluminum Alkoxides. Macromolecules 29 (1996) 1965-1975.



- 
- [25] Bag DS, Rao KUB. Smart polymers and their applications. *Journal of Polymer Materials* 23(3) (2006) 225-248.
- [26] Ambrasio, L.; De Santis, R.; Nicolais, L. Composite hydrogels for implants. *P. I. Mech. Eng. H.* 212 (2) (1998) 93-99.
- [27] Sáenz, V.; Hernáez, E.; Sanz, L. Liberación controlada de fármacos en Hidrogeles. *Rev. Iberoam. Polim.* 4 (1) (2003) 21-91.
- [28] Aguilar MR, Elvira C, Gallardo A, Vázquez B, Roman JS. Smart polymers and their applications as biomaterials. In: N. Ashammakhi, R. Reis & E. Chiellini (ed). *Topics in Tissue Engineering*. 2007:1.
- [29] Chien-Chi Lin , Andrew T. Metters. Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. *Advanced Drug Delivery Reviews* 58 (2006) 1379–1408.
- [30] J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57 (2004) 19–34.
- [31] Gonzalo Astray, Jorge Morales, Juan Carlos Mejuto, Aida Vázquez-Gil. Predicción de la Temperatura Superior de Disolución Crítica Mediante Redes Neuronales Artificiales. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 13 (6) (2012) 295-306.
- [32] G. Roshan Deen. Eu Kiat Lim, Chin Hao Mah, Kuang Meng Heng. New Cationic Linear Copolymers and Hydrogels of N-Vinylcaprolactam and N-Acryloyl-N'-ethyl Piperazine: Synthesis, Reactivity, Influence of External Stimuli on the LCST and Swelling Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 13354-13365.



- 
- [33] Henna Vihola. Studies on Thermosensitive Poly(N-vinylcaprolactam) Based Polymers for Pharmaceutical Applications. Dissertations bioscientiarum molecularium Universitatis Helsingiensis in Viikki, 20 (2007).
- [34] Selin Kozanoğlu. Polymerization and Characterization of N-vinylcaprolactam. A Thesis Submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University (2008).
- [35] Cheng Cheng, Andrij Pich. Poly(N-Vinylcaprolactam) Nano- and Microgels. Hydrogel Micro and Nanoparticles, First Edition. Edited by L. Andrew Lyon and Michael Joseph Serpe (2012).
- [36] Ernestina Cervera Flores. Manual de Espectros de Infrarrojo. Departamento de Química Analítica. Universidad Nacional Autónoma de México (2011).
- [37] Carlos Pérez. Espectroscopia Infrarroja (IR) (2004).
- [38] Ramos, M. "Caracterización reológica, térmica, espectroscópica y morfológica de mezclas PP y SBS vulcanizadas estáticamente y sin vulcanizar". Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas (2001).
- [39] Javid. Prácticas Análisis Térmico por DSC. ([ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/...de.../practicas-2/Practicas\\_de\\_DSC.../file](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/...de.../practicas-2/Practicas_de_DSC.../file)).
- [40] Carolina Pérez Santos. Polimerización del Alcohol Alílico con Sistemas Catalíticos Heterogéneos Tipo Ziegler-Natta. Trabajo realizado y presentado como requisito para optar al título de Licenciado en Química en la ilustre Universidad de Los Andes , Mérida (2009).
- [41] Enma Manals-Cutiño, Margarita Penedo-Medina, Giselle Giralt-Ortega. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial de



- 
- Diferentes Biomosas Vegetales. Tecnología Química Vol. XXXI, No. 2 (2011).
- [42] Epifanio Cruz Zaragoza. Diversos usos de la fuente de rayos gamma en la UNAM. Centenario del descubrimiento de la radiactividad. Educación Química 8 (1) (1997) 8-11.
- [43] Folleto informativo de Irradiador de ICN UNAM. Inédito. (2013).
- [44] Wilson Carhuapona Bernabé, Julio Santiago Contreras. Caracterización de Hidrogeles de CS-OH polivinílico obtenidos por Radiación Gamma. Revista Iberoamericana de Polímeros 6 (4) (2005) 333-346.
- [45] U. Gryczka, D. Dondi, A.G. Chmielewski, W. Migdal, A. Buttafava, A. Faucitano. The mechanism of chitosan degradation by gamma and e-beam irradiation. Radiation Physics and Chemistry 78 (2009) 543-548.
- [46] Katime I. Química Física Macromolecular. Servicio Editorial del País Vasco. España (1994).
- [47] Ana Moreno, O. Cartaya, Dianevis González-Peña, Inés Reynaldo, M. A. Ramírez. Metodología Factible Para la obtención de Quitosano con fines Agrícolas. Revista Iberoamericana de Polímeros 13(2) (2012) 69-76.
- [48] George A. F. Roberts, Julian G. Domszy. Determination of the viscometric constants for chitosan. Int. J. Biol. Macromol. 4 (1982).
- [49] Carmiña Gartne, Betty Lucy López. Medidas de la rigidez del quitosano en solución a través de la viscosidad intrínseca. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia 53 (2010).
- [50] Cristóbal Lárez Velásquez, Dimas Medina, Enrique Millán Barrios. Estudio Viscosimétrico de la Degradación Enzimática de Quitosano. Rev Soc Quím Perú. 74 (4) (2008).



- 
- [51] Ismail Zainol, Hazizan Md Akil , Azreena Mastor. Effect of  $\gamma$ -irradiation on the physical and mechanical properties of chitosan powder. *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 292–297.
- [52] Luis G. Parada, G. D. Crespín, R. Miranda, Issa Katime. Caracterización de Quitosano por Viscosimetría Capilar y Valoración Potenciométrica. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 51(1) (2004) 1-16.
- [53] S.C. Chenga, W. Feng, I.I. Pashikin, L.H. Yuana, H.C. Deng, Y. Zhou. Radiation polymerization of thermo-sensitive poly (N-vinylcaprolactam). *Radiation Physics and Chemistry* 63 (2002) 517–519.
- [54] Sangamesh G. Kumbar, Tejraj M. Aminabhavi. Synthesis and Characterization of Modified Chitosan Microspheres: Effect of the Grafting Ratio on the Controlled Release of Nifedipine through Microspheres. *Journal of Applied Polymer Science* 89 (2003) 2940–2949.
- [55] Selin Kozanglu, Tonguc Özdemir, Ali Usanmaz. Polymerization of N-Vynilcaprolactam and Characterization of Poly(N-Vynilcaprolactam). *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 48 (2011) 467-477.
- [56] <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2012/01/vulcanizacion.html> (08/02/14).
- [57] <http://polimeros-naturales.blogspot.mx/> (10/02/14)
- [58] <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/82-polimeros> (10/02/14).
- [59] <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/06/baquelita.html> (18/02/14).

