



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Injerto de poli(ácido acrílico) y poli(N-isopropilacrilamida) en películas de silicona por método químico y radiación gamma

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Química Yeeimi Aylin Esquivel Lozano

Dr. Emilio Bucio Carrillo

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Ciudad de México, junio, 2023



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

**Injerto de poli(ácido acrílico) y poli(N-isopropilacrilamida) en
películas de silicona por método químico y radiación gamma**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Química YEEIMI AYLIN ESQUIVEL LOZANO



Ciudad de México, junio 2023

Agradecimientos

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico a través de la beca de sustentación, número de CVU 952777.

Al financiamiento del proyecto DGAPA-UNAM No. IN204223.

Al **Dr. Emilio Bucio Carrillo** por la estancia en el laboratorio, por brindarme la confianza y por todo el apoyo recibido.

A la **Dra. Guillermina Burillo** por todo lo enseñado. A mis compañeros del Laboratorio de Macromoléculas: Erandy Magaña, Belén Gómez, David Morales y Felipe López por su compañerismo, sus consejos, amistad y hacer esta estancia divertida. A **Lorena Duarte** por las pláticas dentro y fuera del laboratorio, por construir una amistad bonita en estos años, por toda su confianza y ayuda. Es especial a **Belén Santillán**, nunca creí confiar tanto y tan rápido con una persona, gracias por todo.

Al Dr. Benjamín Leal por el apoyo en la irradiación de muestras, de la Unidad de Irradiación, ICN-UNAM.

Al M. en C. Eliezer Hernández Mecinas por la ayuda para la realización de pruebas mecánicas, del Laboratorio de Pruebas Mecánicas L-B-006, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM.

Al Dr. David Díaz y a la Dra. Catherine Daza Gómez, por el apoyo en la caracterización por espectroscopia de UV-sólidos, de la Facultad de Química-UNAM.

Al Sr. Martín Cruz por la asistencia técnica en cómputo, de la Secretaría Técnica de Cómputo, Redes y Telecomunicaciones, ICN-UNAM.

Al Dr. Juan Carlos Ruíz Bucio por las micrográficas SEM, de la UAM-Cuajimalpa.

Al QFB Alejandro Camacho Cruz por los ensayos microbiológicos, de la Facultad de Química, UNAM.

A cada miembro de mi jurado por sus valiosas aportaciones para la mejora de este trabajo: Dra. Guillermina Burillo, Dra, Adriana Ganem, Dr. Ernesto Rivera, Dra. Selena Gutiérrez y el Dr. Benjamín Velasco.

A mi familia por estar presente en cada etapa que he tenido. Por depositar en mí tanta motivación, por hacerme creer en mí, y por siempre mostrarse felices por cada logro mío.

A mis amigos **Belen Reyes, Emmanuel Martínez, Pamela Martínez, Moisés Bustamante, Gerald Calderón y Alfredo Guzmán** que han estado a mi lado a través de todos estos años motivándome a continuar y a pesar de la distancia me han brindado su amistad en todo momento. Por todos los momentos buenos y no tan buenos que nos ha tocado vivir. Gracias por permanecer.

A **David Romero**, uno de los mejores amigos que la vida me ha dado. Por el apoyo personal y académico, por esas horas de estudio que rindieron fruto y por una amistad que me ha brindado alegría y calma cuando todo era un caos.

A **Carlo Alonso** por no dejarme perder el rumbo, por siempre motivarme a dar lo mejor de mí y sonreír a pesar de las dificultades.

Gracias

Dedicatoria

Para mis padres **Elva Lozano y Miguel A. Esquivel**, porque nunca dudan de mí y apoyan cada decisión que tomo. Porque me dan siempre su amor incondicional y por hacerme ser la persona que soy hoy.

Para mis hermanos **Fátima, Miguel**, porque con ellos todo es más sencillo, porque aún sin pretenderlo me motivan, me animan y me impulsan a lograr mis metas. Porque son mi pilar.

Sede

El trabajo se realizó en el Laboratorio de Macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Col. Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado postal 70-543, Alcaldía Coyoacán, C.P. 04510, CDMX.

Congresos

XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C. 2022

Monterrey, Nuevo León, México. 17-21 octubre 2022

“Síntesis de láminas de silicona con respuesta dual por método químico y físico”

Yeeimi Aylin Esquivel Lozano, Emilio Bucio Carrillo

Índice

Capítulo 1	1
1.1 Introducción	1
1.2 Resumen.....	3
1.3 Objetivo general.....	4
1.3.1 Objetivos particulares	4
Capítulo 2. Marco Teórico	5
2.1 Polímeros	5
2.2 Clasificación de los polímeros.....	5
2.2.1 Origen.....	6
2.2.2 Comportamiento térmico.....	6
2.2.3 Estructura	7
2.2.4 Copolímeros	8
2.3 Polímeros estímulo-sensibles	10
2.4 Silicona (SR)	16
2.5 Propiedades de los polímeros.....	17
2.6 Síntesis de polímeros.....	18
2.6.1 Polimerización por condensación	19
2.6.2 Polímeros de adición: Polimerización aniónica.....	19
2.6.3 Polímeros de adición: Polimerización catiónica	19
2.6.4 Polímeros de adición: Polimerización por radicales libres	19
2.7 Iniciadores químicos para reacciones por radicales libres	20
2.8 Iniciadores físicos.....	21
2.9 Radiación	23
2.9.1 Radiación alfa (α).....	23
2.9.2 Radiación beta (β)	24
2.9.3 Radiación gamma (γ).....	24
2.10 Dosimetría.....	25
2.11 Radiación en polímeros	26
2.12 Biomateriales	27
2.13 Nanopartículas de plata	28
2.14 Pruebas antimicrobianas.....	30
2.15 Técnicas de caracterización.....	30

2.15.1	Análisis térmico: Análisis Termogravimétrico (TGA)	30
2.15.2	Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR)	31
2.15.3	Ángulo de contacto	32
2.15.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	33
2.15.5	Espectroscopia UV-visible	34
2.15.6	Pruebas mecánicas	35
2.15.7	Hinchamiento límite	36
Capítulo 3.	Parte experimental	37
3.1	Materiales y reactivos	37
3.1.1	Purificación de monómeros	37
3.2	Injerto SR-g-(NIPAAm/AAc) por método químico	38
3.2.1	Efecto de la cantidad de AIBN	39
3.3	Injerto SR-g-(NIPAAm/AAc) por radiación	39
3.3.1	Efecto de la dosis	40
3.4	Variables estudiadas para la síntesis de SR-g-(NIPAAm/AAc) por método químico y radiación gamma	41
3.4.1	Efecto del disolvente	41
3.4.2	Efecto de la concentración	41
3.4.3	Efecto del tiempo de reacción	42
3.4.4	Efecto de la temperatura	42
3.5	Síntesis y carga de partículas de plata	42
3.6	Hinchamiento límite	43
3.7	pH crítico	43
3.8	Lower Critical Solution Temperature (LCST)	43
3.9	Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR)	44
3.10	Ángulo de contacto	44
3.11	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	44
3.12	Análisis termogravimétrico (TGA)	44
3.13	UV-visible de sólidos	44
3.14	Pruebas mecánicas	45
3.15	Pruebas antimicrobianas	45
Capítulo 4.	Resultados	47
4.1	Injerto SR-g-(NIPAAm/AAc) por método químico y de radiación gamma	47

4.1.1 Efecto del disolvente.....	47
4.1.2 Efecto de la concentración.....	48
4.1.3 Efecto del tiempo de reacción.....	49
4.1.4 Efecto de la temperatura.....	51
4.1.5 Efecto de la dosis.....	53
4.1.6 Efecto de la cantidad de AIBN	55
4.2 Mecanismo de reacción	56
4.3 Caracterización	58
4.3.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR-ATR)	58
4.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	60
4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	62
4.3.4 Ángulo de contacto	63
4.3.5 Hinchamiento límite	65
4.3.6 Lower Critical Solution Temperature (LCST)	67
4.3.7 pH crítico.....	69
4.3.8 Pruebas mecánicas	71
4.4 Síntesis y carga de partículas de plata	74
4.5 Pruebas antimicrobianas.....	81
Capítulo 5. Conclusiones.....	84
Capítulo 6. Referencias.....	86
Anexo 1	93

Capítulo 1

1.1 Introducción

Con el incremento de las hospitalizaciones por el surgimiento de nuevas enfermedades, la contaminación de dispositivos médicos también aumenta, debido al crecimiento de patógenos que provocan infecciones. Esto genera que los costos hospitalarios y consumo de antibióticos sean mayores. Este último factor trae problemas más serios como la resistencia a antibióticos. Por este motivo surge la necesidad de encontrar alternativas a los medicamentos convencionales para tratar infecciones. Una de estas es la modificación de materiales poliméricos, cuyo objetivo primordial es otorgar nuevas propiedades que no permitan la adhesión bacteriana, y que además den paso a la carga de agentes con efectos antimicrobianos, tales como fármacos o nanopartículas metálicas (Qiu et al., 2020). El método comúnmente usado para lograr este propósito es una reacción de injerto en la matriz a modificar con monómeros responsivos ante temperatura y pH, obteniendo polímeros estímulo-sensibles.

La radiación gamma aplicada en la modificación de materiales poliméricos es una de las técnicas mayormente utilizada, debido a que no se requiere del uso de catalizadores o aditivos para que la reacción se lleve a cabo. Además, ofrece materiales con una alta uniformidad en la formación de sitios reactivos y una alta pureza. Así mismo, al trabajar con radiación gamma no se requiere de temperaturas elevadas para la reacción. Otra ventaja que presenta esta técnica es la esterilización del material (Alvarez-Lorenzo et al., 2010). Además de la radiación gamma, un haz de electrones acelerados también es usado para llevar a cabo la modificación de polímeros para potenciales aplicaciones biomédicas (Schulze et al., 2013).

Al igual que la radiación y otros iniciadores físicos, el uso de iniciadores químicos como el azobisisobutironitrilo (AIBN), puede llevar a cabo reacciones de injerto en matrices poliméricas (Hu & Brittain, 2005), lo que representa una alternativa al uso de altas energías. El AIBN es uno de los iniciadores de radicales libres más

utilizados en síntesis orgánica a nivel laboratorio e industrial. Su actividad se da al generar sitios reactivos al entrar en contacto con la luz o temperatura, debido a un alto favoritismo de la formación del N_2 proveniente de la descomposición de este iniciador (Yamashina et al., 2014).

La silicona ha sido usada como biomaterial desde 1940, por sus buenas propiedades mecánicas, químicas y térmicas, así como su biocompatibilidad. Algunas aplicaciones son en lentes de contacto, catéteres urinarios, prótesis craneofaciales, entre otras. Una de las desventajas que presenta es la hidrofobicidad que tiende a desarrollar infecciones microbianas (Zare et al., 2021). Tanto los polímeros del ácido acrílico (PAAc) y N-isopropilacrilamida (PNIPAAm) son biocompatibles y cuentan con diversas aplicaciones en el área médica. Se ha reportado para ambos polímeros su uso en el diseño de nuevos materiales para la carga y liberación de fármacos, ingeniería de tejidos, liberación de genes, entre otras (Xu et al., 2020) (Swain & Prusty, 2018). Los copolímeros formados entre estos conservan y modulan sus propiedades térmicas y pH responsivas, dando paso al desarrollo de materiales funcionales con doble respuesta (Ikram et al., 2011).

En este trabajo de tesis se realizó la modificación de películas de silicona con el injerto de PAAc y PNIPAAm, los cuales presentan una respuesta ante el pH y temperatura. La reacción de polimerización se realizó por medio del uso de radiación gamma y AIBN como iniciador químico. Se estudiaron las variables que afectan el porcentaje de injerto para cada método y se hizo una comparación entre ambos métodos. Una vez obtenidas las películas injertadas, se realizó la caracterización de cada material, estudiando las propiedades térmicas, mecánicas y fisicoquímicas como su hidrofobicidad, su respuesta ante el cambio de temperatura y pH. Finalmente, en las películas modificadas se sintetizaron y cargaron "*in situ*" partículas de plata debido su aplicación como antimicrobiano (Kumar et al., 2018), generando que el material presente potenciales aplicaciones como biomaterial.

1.2 Resumen

Este proyecto tiene como propósito la síntesis de un polímero de injerto con respuesta dual ante variación de pH y temperatura, mediante la síntesis empleando radiación gamma y un iniciador químico como AIBN (azobisisobutironitrilo). Ambos métodos siguen una reacción de polimerización de tipo radicalaria y son capaces de llevar a cabo la síntesis de polímeros de tipo injerto entre monómeros vinílicos y una película de silicona. De esta forma se busca hacer una comparación entre ambos métodos.

El injerto de N-isopropilacrilamida (NIPAAm) y ácido acrílico (AAc) se realizan de forma simultánea en la película de silicona. El porcentaje de injerto de ambos monómeros está influenciado por diferentes variables como: temperatura, tiempo de reacción, disolvente, concentración de monómeros, dosis absorbida y cantidad de AIBN. Es por ello que cada uno de estos parámetros se estudia para obtener las condiciones óptimas, es decir, aquellas que permitan obtener injertos adecuados sin comprometer la integridad de la película de silicona.

La modificación de la matriz polimérica de SR mediante el injerto de dos monómeros, cambia las propiedades físicas y químicas de las películas. Por tal razón estas nuevas propiedades se evalúan con distintas técnicas de caracterización como análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), microscopía electrónica de barrido (SEM), pruebas mecánicas, hinchamiento límite, ángulo de contacto, determinación del pH crítico y LCST.

Los monómeros a injertar y la matriz tienen propiedades que los hacen candidatos a emplearse en el campo de los biomateriales, por lo que se espera que las nuevas propiedades adquiridas potencien su aplicación en este campo y sea capaz de crear una superficie antimicrobiana por la incorporación de partículas de plata a la película con el doble injerto.

1.3 Objetivo general

Sintetizar un material estímulo sensible SR-*g*-(NIPAAm/AAc) con respuesta dual ante temperatura y pH por medio de un injerto binario usando radiación gamma y AIBN como iniciador químico.

1.3.1 Objetivos particulares

- Comparar las condiciones de reacción y la modificación de las películas de silicona por el método físico y químico.
- Variar las condiciones de reacción como concentración de monómeros y AIBN, temperatura, tiempo, disolvente y dosis de irradiación para encontrar las condiciones óptimas de injerto.
- Analizar las películas injertadas mediante técnicas como: Espectroscopia de infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM) ángulo de contacto e hinchamiento límite.
- Estudiar los efectos de respuesta de temperatura y pH de las películas injertadas.
- Realizar la síntesis y carga de partículas de plata en las películas modificadas para su posible aplicación como biomaterial.
- Evaluar las propiedades antimicrobianas de las películas SR-*g*-(NIPAAm/AAc) con plata.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Polímeros

La palabra polímeros proviene del prefijo griego “*poly*” que significa muchos y “*meros*” que se refiere a partes. Los polímeros están constituidos por unidades que se repiten a lo largo de la cadena, como se observa en la Figura 1. Dichas unidades llamadas monómeros reaccionan entre sí, formando enlaces creando cadenas de ciertos tamaños con “*n*” cantidad de unidades o también llamado grado de polimerización.



Figura 1. Esquematización de una cadena polimérica

Los polímeros o también llamados macromoléculas son materiales que, desde su aparición comenzaron a ser relevantes en la vida de cada individuo e incluso en la industria, llegando a sustituir a muchos materiales, tales como: metales, madera, seda, entre otros. Esto se debe a sus diversas propiedades y durabilidad. Hoy en día es común encontrar polímeros en casi todos los objetos que nos rodean, desde botellas de agua hasta las plumas con que escribimos e incluso sillas (Carey, 2006a).

Las propiedades y características que éstos poseen se ven afectadas por la naturaleza en sí misma del polímero, de sus constituyentes, peso molecular, tamaño de cadenas, su arquitectura, entre otras. En consecuencia, la aplicación está íntimamente relacionada con las propiedades que el material presente.

2.2 Clasificación de los polímeros

Dentro de la clasificación de polímeros se pueden encontrar diferentes formas, ya que al ser un gran grupo de materiales, éstos varían en estructura, naturaleza y comportamiento. A continuación, se presenta una clasificación representativa de todas estas posibilidades.

2.2.1 Origen

Naturales y sintéticos

Diversas proteínas, ácido desoxirribonucleico (DNA) y ácidos nucleicos, son ejemplos de polímeros de origen natural. Los seres vivos están constituidos por estos en gran cantidad. Otros ejemplos son los polisacáridos, como la celulosa que está presente en el algodón y que ha sido ampliamente utilizada como materia prima para la fabricación de ropa y el quitosano que es usado en la industria alimenticia (Carreher, 2013). Ahora, los polímeros de origen sintético abarcan una gran cantidad de ejemplos, tal como el nombre lo indica son sintetizados y no se encuentran en la naturaleza. Algunos casos son el policloruro de vinilo (PVC), poliamidas, poliuretanos, polisiloxanos, policarbonatos, entre otros.

Orgánicos e Inorgánicos

De igual forma, dentro de esta clasificación por origen se tiene a los orgánicos e inorgánicos. Los polímeros orgánicos cuentan con átomos de carbono, hidrógeno, o nitrógeno dentro de su estructura. Algunos ejemplos de estos son los polímeros naturales. Al contrario de los orgánicos, los inorgánicos su cadena principal está constituida por átomos diferentes al carbono, ejemplo de esto son las siliconas.

2.2.2 Comportamiento térmico

Los polímeros termoplásticos tienen un comportamiento mecánico cambiante respecto a la temperatura. Es decir, a una temperatura dada el polímero es sólido, no obstante, al incrementar la temperatura este va adquiriendo mayor flexibilidad. Si la temperatura vuelve a descender el polímero regresa a su forma original y es posible repetir el ciclo en diversas ocasiones. Los termofijos son polímeros que después de llevarlos a temperaturas altas, específicamente a la temperatura de “curado”, el material adquiere una forma irreversible. Algunos hechos que caracterizan a estos materiales es que, después de curados, estos no se vuelven flexibles si se eleva o disminuye la temperatura, conservan un estado fijo, lo único que ocurre a temperaturas muy altas es la descomposición (Gad, 2014).

2.2.3 Estructura

Lineal

La forma lineal es la estructura más simple posible en los polímeros, consiste en la unión química de los monómeros sin ningún tipo de ramificación o algunas de ellas, pero en muy poca proporción y de tamaños muy pequeños respecto a las cadenas principales lineales, como se observa en la Figura 2a. Esta arquitectura tiene un gran impacto en la cristalinidad del polímero, puesto que, hay un mejor aprovechamiento del espacio entre las cadenas y el arreglo entre ellas es efectivo, lo que conduce a una alta cristalinidad.

Ramificados

Los polímeros ramificados consisten en cadenas principales lineales que contienen cadenas de distintos tamaños unidas a la cadena principal, haciendo semejanza a las ramas de los árboles, esto se representa en la Figura 2b. Al igual que en el caso de los polímeros lineales, los polímeros ramificados presentan diferencias en la cristalinidad, éstos tienden a ser menos cristalinos debido a las ramificaciones que no permiten un arreglo óptimo de las cadenas poliméricas (Koltzenburg et al., 2017).

Entrecruzados

En estos materiales las cadenas poliméricas están conectadas entre sí en diferentes puntos. La reticulación o entrecruzamiento de los polímeros se presenta cuando el o los monómeros que contienen dos o más grupos reactivos interaccionan, de esta forma, se lleva a cabo la reacción de polimerización se obtendrá un polímero reticulado. Como se observa en la Figura 2c, o bien, este fenómeno puede presentarse después de la síntesis del polímero usando un agente entrecruzante. Las propiedades que estos materiales presentan varían dependiendo del grado de entrecruzamiento, generalmente son usados para la inmovilización de enzimas y/o células (Mane et al., 2015).

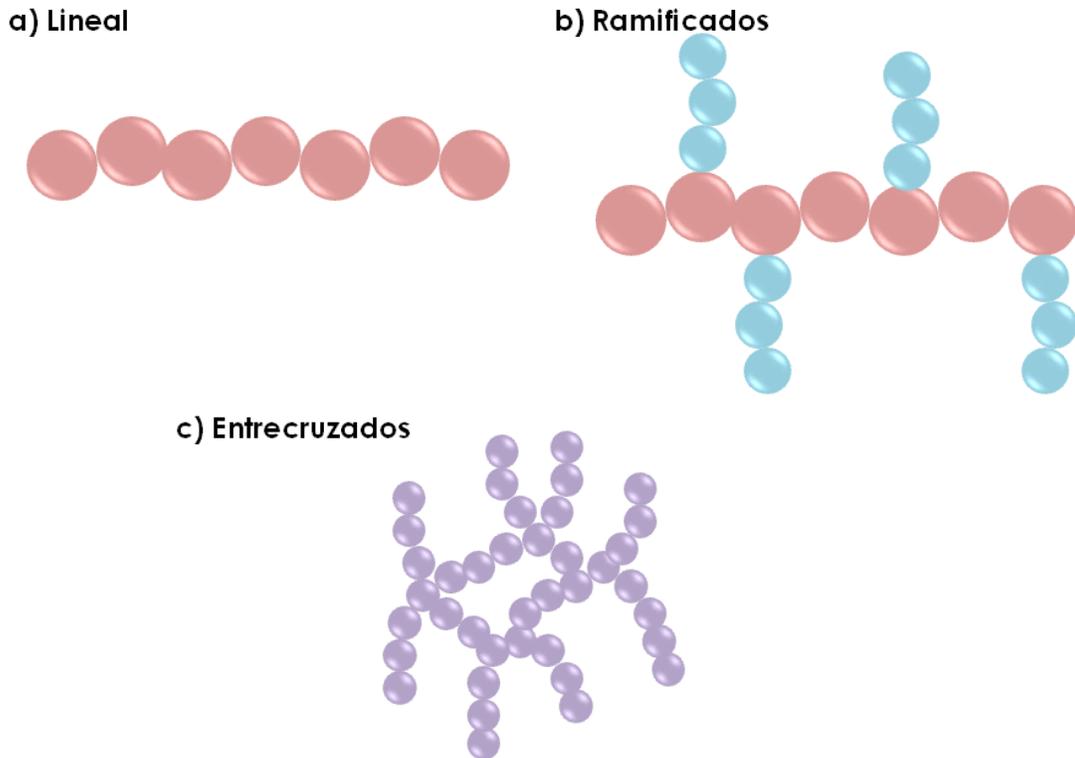


Figura 2. Clasificación por estructura de polímeros

2.2.4 Copolímeros

Hasta ahora se ha hablado de polímeros formados a partir de un solo monómero, sin embargo, existen los polímeros que están conformados de dos o más monómeros, estos reciben el nombre de copolímeros. Los copolímeros son de gran relevancia, ya que, contienen diferentes tipos de polímeros, por lo tanto, presentan propiedades ampliadas o muy distintas a las vistas al polímero de un solo monómero (homopolímero). Naturalmente, los copolímeros presentan una nueva clasificación que depende del tipo de arreglo que haya entre los diferentes monómeros (J. R. Wagner et al., 2014).

Alternados: Obtenidos a partir de dos distintos monómeros estos se caracterizan por tener una estructura repetitiva de uno y otro a lo largo de la cadena, como se observa en la Figura 3a).

Aleatorios: Las unidades monoméricas que forman este copolímero, a diferencia del anterior caso, no presentan un orden secuencial establecido, esto se

representa en la Figura 3b).

Bloque: Pueden estar formados por 2 ó 3 diferentes monómeros y su característica principal es que cada polímero se encuentra bien establecido en una secuencia, como el nombre lo indica: por bloques (Shrivastava, 2018). Esto se observa en la Figura 3c).

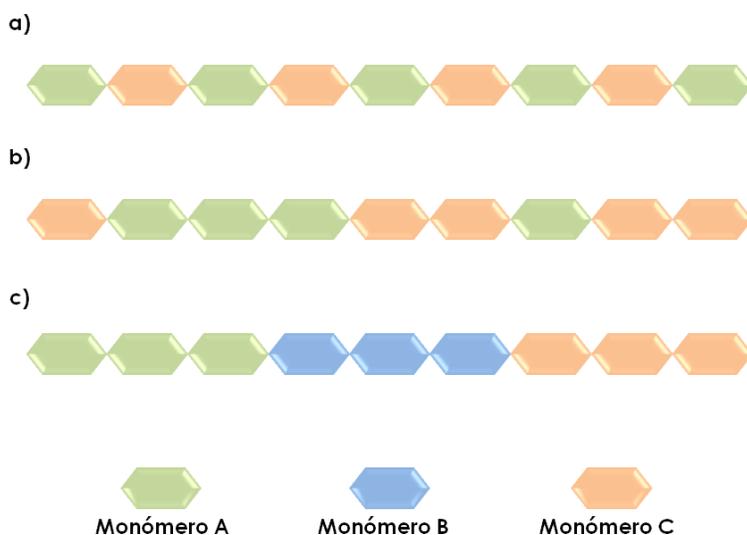


Figura 3. Clasificación de copolímeros. a) Copolímero de tipo alternado, b) copolímero de tipo aleatorio y c) copolímero de tipo bloque.

Injerto: Este tipo de copolímero está constituido por una matriz ya establecida, en la cual se unen o se anclan diferentes cadenas de polímeros diversos, estas cadenas se distribuyen de forma aleatoria sobre toda la superficie de la cadena principal como se observa en la Figura 4. Dentro de los polímeros de injerto se encuentra el “*grafting to*”, “*grafting from*” y “*grafting through*”. El primero se trata de una síntesis en que se tienen ambos polímeros preformados y mediante una reacción se unen covalentemente, mientras que, en el segundo caso las cadenas poliméricas se hacen crecer en la matriz de partida. El tercero se trata de una monocapa autoensamblada en la matriz preformada, en el cual las cadenas de polímero crecen en disolución y mediante una reacción se van uniendo a la matriz, así mismo la cadena puede seguir creciendo por la incorporación continua del monómero” (Hansson et al., 2013).

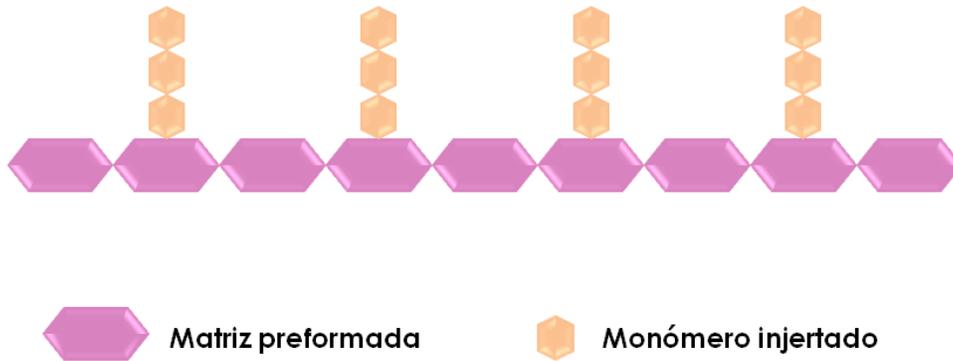


Figura 4. Copolímero de injerto

Ambos métodos ofrecen buenos resultados, aunque, se ha reportado que hay un mayor control en la síntesis y mayores rendimientos al utilizar el método “*grafting from*” y una homogeneidad pobre con “*grafting to*”. Cabe mencionar que las tres técnicas tienen diversas aplicaciones, pero la que más destaca es en biomateriales. Los copolímeros de injerto presentan una gran ventaja respecto a otros materiales por la modificación de matrices ya existentes, a las cuales se les incorporan nuevas propiedades o hay un mejoramiento de ellas.

Algunas aplicaciones dentro de los biomateriales que se han reportado son, la obtención de superficies antimicrobianas y *antifouling*, éstas últimas no permiten el incrustamiento de ciertos agentes que posteriormente favorezcan el desarrollo de infecciones (Sun et al., 2020). Se ha reportado que las propiedades generadas por la misma incorporación de polímeros que presentan dichas cualidades, o bien, porque esta modificación permite en pasos posteriores la inmovilización o revestimiento con agentes antimicrobianos, por ejemplo metales, óxidos de metales y nanopartículas metálicas (Esquivel-Lozano et al., 2022).

2.3 Polímeros estímulo-sensibles

Este tipo de polímeros son conocidos también como “*polímeros inteligentes*”, definidos como materiales que son capaces de presentar una respuesta al entrar en contacto con algún estímulo externo. Dichos estímulos pueden ser un cambio en el pH, temperatura, fuerza iónica, un campo magnético o eléctrico, luz, entre otros. La respuesta más común que se presenta en estos polímeros es un cambio

estructural, más específicamente, la relajación y contracción de las cadenas poliméricas. Este cambio es reversible, es decir, el polímero tiene la habilidad de regresar a su estado inicial tan pronto como el estímulo es retirado. El desarrollo de este trabajo se centra en la obtención de un material con respuesta dual ante un cambio en el pH y a la temperatura. Por ello se hablará a más detalle de los polímeros que tienen una sensibilidad ante estas variables.

pH respuesta

Existen diversas variedades de materiales que presentan pH sensibilidad, por ejemplo, hidrogeles, películas, estructuras porosas, nanopartículas, entre otros. Éstos tienen la habilidad de responder ante una alteración en el ambiente, que en este caso es un cambio en el pH, ya sea básico o ácido. Esto dependerá de la naturaleza misma del polímero. Algunas de las características más prometedoras de estos materiales son una tasa de degradación, flexibilidad, adhesión, solubilidad, humectabilidad y fuerza mecánica; las cuales pueden ser moduladas, lo que permitiría el desarrollo de sistemas con diferente tipo de administración (intravenoso, cutáneo, de ingesta, etc.) en el campo de los biomateriales (Wells et al., 2019).

Los polímeros que cuentan con pH respuesta tienen en su estructura grupos que son capaces de aceptar o ceder protones. Algunos grupos ácidos son: ácidos carboxílicos (COOH), ácido sulfónico (SO₃H), o ácido fosfónico (PO₃H₂); mientras que los polímeros más comunes con este tipo de grupos son, el poli(ácido metacrílico), ácido poliacrílico, poli(ácido glutámico), poli(ácido estirenosulfónico) y metacrilato de poli[2-(fosfonooxi)etilo]. Mientras que los grupos básicos son aminas (NH₂) y algunos polímeros más utilizados son la poli(alilamina), poli(etilenimina) y poli(metacrilato de dimetilaminoetilo).

El ácido poliacrílico, cuya estructura se puede ver en la Figura 5, es un polímero que ha sido ampliamente utilizado en la modificación de polímeros, ya que, además de tener una respuesta ante pH con pK_a de 4.6 aproximadamente, es biocompatible e hidrofílico. La incorporación de este polímero a matrices

poliméricas se ha hecho por medio de un iniciador químico como AIBN (Bagheri et al., 2009) y por métodos físicos con el uso de radiación gamma (Ortega et al., 2021). Una de las principales motivaciones para incorporar este polímero a matrices poliméricas es el diseño de nuevos sistemas para liberación de fármacos. La incorporación del ácido poliacrílico, genera nuevas propiedades como un cambio en la hidrofiliidad del material, evitando la proliferación de agentes infecciosos y, por otro lado permite la interacción con ciertos agentes antimicrobianos que ayudan a combatir posibles infecciones o en su caso evitarlas (Santillán-Gonzalez et al., 2023).

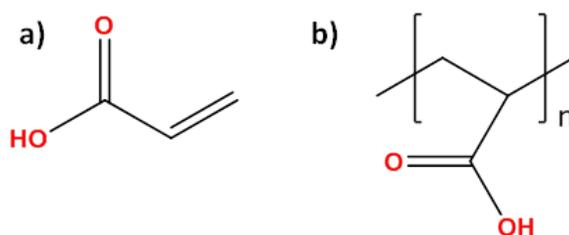


Figura 5. Estructura a) monómero de ácido acrílico y b) ácido poliacrílico (PAAc).

El mecanismo de pH respuesta del ácido acrílico se presenta en la Figura 6a), donde también se observa una representación general, ya sea un polímero con grupos básicos o ácidos. Estos pueden ser ionizables, lo que se refleja en el volumen que adquirirá dicho polímero. Al tener un polímero ácido, a valores de pH menores al pK_a de este, las cadenas no tendrán un grado de ionización importante y se encontrarán en un estado contraído, por otro lado, cuando el pH aumenta y es mayor al pK_a , la ionización en los grupos ácidos incrementa, originando repulsión entre las cadenas y esto se refleja en un grado de hinchamiento mayor por la expansión de las cadenas (Ofriam et al., 2021). En la Figura 6b) se presenta una curva típica de un polímero pH sensible de hinchamiento contra pH. El mismo caso se presenta cuando el polímero es de naturaleza básica, si se tiene un ambiente rico en protones, es decir a pH bajos el polímero estará en una forma expandida con un grado de hinchamiento grande por la ionización que los grupos presentan, en cambio al aumentar el pH, el grado de ionización disminuye y las cadenas del polímero estarán en su forma original.

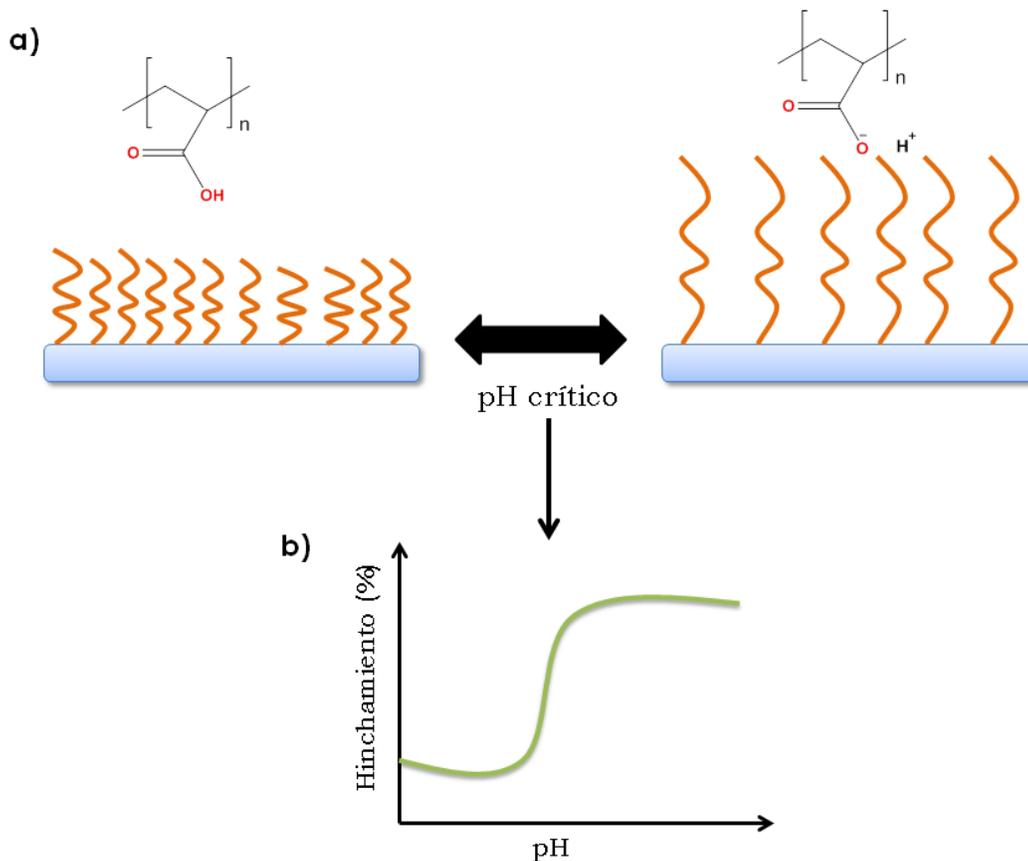


Figura 6. a) Representación del proceso de contracción y expansión de las cadenas poliméricas de ácido acrílico, b) Curva de hinchamientos en función de la variación de pH.

Termo sensibilidad

Al igual que los polímeros que son sensibles al pH, aquellos sensibles a la temperatura pueden obtenerse en distintas presentaciones. En este caso, un cambio en la temperatura genera un cambio en la solubilidad del polímero que es atribuido a un cambio en la hidrofiliicidad e hidrofobicidad del material (Matanović et al., 2014). Algunos polímeros termosensibles presentan una LCST (Lower Critical Solution Temperature o Temperatura Crítica de Solución más Baja) a la cual el polímero cambia de estado hidrofílico a hidrofóbico o bien, pasa de ser soluble a insoluble. El caso contrario se presenta en aquellos materiales que poseen una UCST (Upper Critical Solution Temperature o Temperatura crítica superior de la solución), teniendo la desventaja de requerir mayores temperaturas.

El polímero con termosensibilidad más utilizado es el PNIPAAm del cual se presenta su estructura en la Figura 7. Otros polímeros utilizados son poli(acrilamida), poli(vinil caprolactama) y poli(butil-acrilato). En la Figura 8a se ejemplifica el proceso que se tiene en las cadenas poliméricas al incrementar la temperatura del PNIPAAm. Cuando las temperaturas son bajas el polímero se encuentra en su forma extendida, entonces, las moléculas de agua pueden tener una interacción efectiva con el polímero, pero al llegar al punto crítico (LCST), las cadenas se enrollan en sí mismas, interaccionando entre sí, y por este motivo no tiene una buena interacción con el agua, volviéndolo un material hidrofóbico (Abuwatfa et al., 2022). El caso contrario pasa con aquellos que tienen UCST. En la Figura 8b) se representa la curva típica obtenida por mediciones de hinchamientos en función de la temperatura de polímeros con LCST.

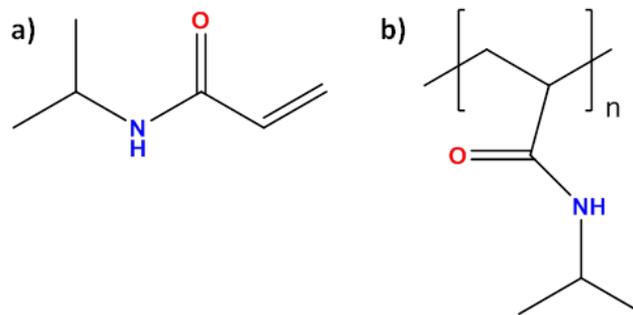


Figura 7. Estructura a) monómero de N-isopropilacrilamida y b) poli(N-isopropilacrilamida).

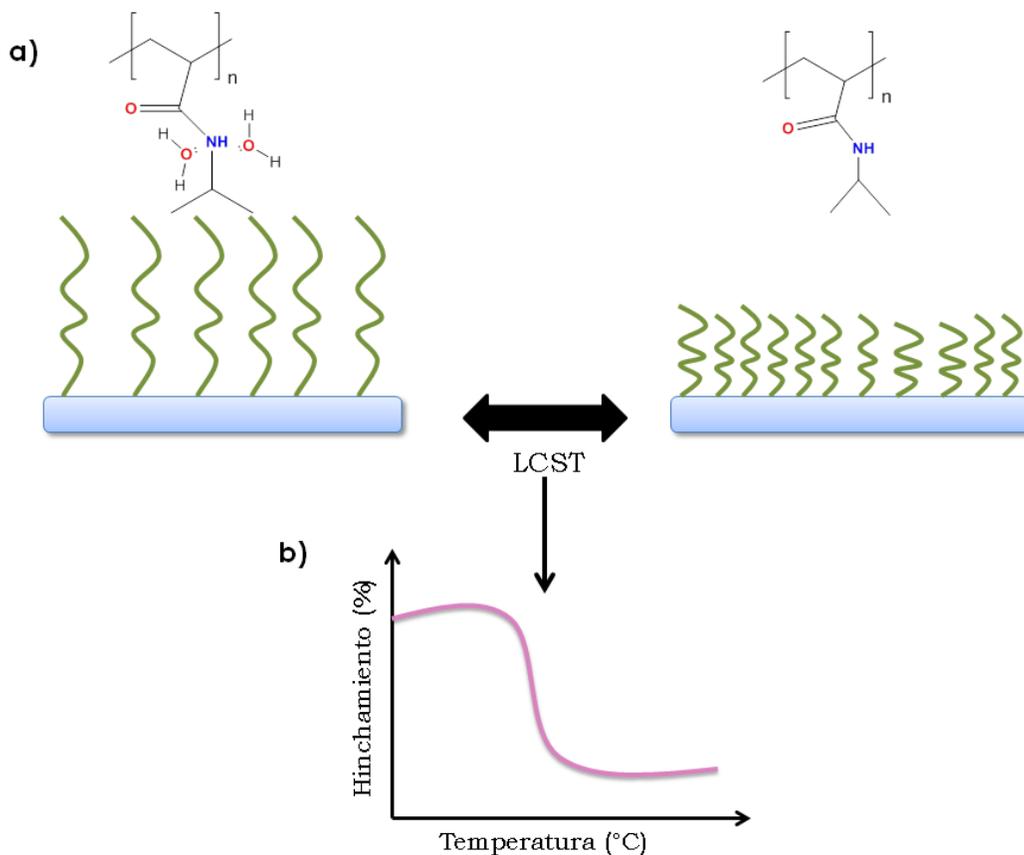


Figura 8. a) Representación del proceso del cambio hidrofílico a hidrofóbico de la poli(N-isopropilacrilamida), b) Curva obtenida por hinchamientos en función de la temperatura.

El PNIPAAm, es sin duda, el polímero mayormente utilizado con LCST alrededor de 32 °C, aproximadamente. Debido a este valor de temperatura crítica, el cual es muy cercano al cuerpo humano. El injerto de este polímero se ha reportado en diversos materiales como PVC (Arenas et al., 2007). El gran atractivo de dicho polímero, además de la termo respuesta, es su alta biocompatibilidad, tanto es así que diversas presentaciones se han preparado de este polímero para su uso como biomaterial, por ejemplo, como hidrogel o compositos con otros materiales. Es por estas propiedades que se les ha utilizado para la liberación de fármacos o sustancias con propiedades antimicrobianas, tales como agentes metálicos. Esto es debido a que, al presentar un cambio conformacional controlable por medio de las variables que antes se presentaron, es posible cargar algún fármaco, dirigir el sistema al sitio deseado que tenga la temperatura y pH adecuados para que al entrar en contacto se libere el fármaco y haya una acción terapéutica (Ansari et al., 2022).

2.4 Silicona (SR)

La silicona es uno de los polímeros inorgánicos más utilizados en aplicaciones biomédicas, debido a que es un material con un gran porcentaje de deformación y un módulo de Young bajo, lo que se traduce en un material altamente deformable. La estructura de la silicona se puede observar en la Figura 9, en donde se aprecia que la constitución es de átomos de silicio, oxígeno y carbono, gracias a esta combinación entre átomos inorgánicos y orgánicos, la silicona presenta ciertas propiedades diferentes a los polímeros totalmente orgánicos. Algunas de estas propiedades son una excelente estabilidad eléctrica y térmica, baja tensión superficial, es decir, es un material hidrofóbico, alta biocompatibilidad, biodurabilidad y una alta resistencia a la radiación ionizante (Palsule et al., 2008). Su uso ha destacado en aplicaciones ortopédicas, válvulas para el corazón, catéteres e implantes de pecho, cadera, entre otros.

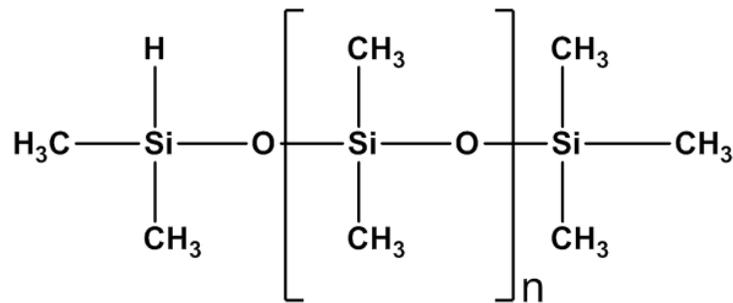


Figura 9. Estructura de la silicona.

A pesar de ser un polímero ya usado en el área médica siendo compatible con el cuerpo humano, presenta ciertas deficiencias en cuanto a la generación de infecciones por la formación de biopelículas y colonización de ciertas bacterias, debido a la hidrofobicidad del material. Esto genera que el paciente se someta a tratamientos con antibióticos, lo que algunas veces incrementa la estancia en los hospitales y los costos, además de la ya conocida resistencia a los antibióticos convencionales. Por esta razón, la modificación de los dispositivos médicos ha cobrado gran relevancia en los últimos años (Desrousseaux et al., 2013). Se busca un cambio en las propiedades ya presentes en este e incluso añadir nuevas con la incorporación de nuevos polímeros a este cambiando sus propiedades de

humectabilidad. Lo cual permitirá en pasos posteriores la incorporación de fármacos u otros agentes que tengan propiedades antimicrobianas.

La modificación de la silicona generando copolímeros de injerto se ha investigado bastante y ha sido llevada a cabo por distintos métodos. Uno de ellos es por radiación UV incorporando polímeros pH y termo sensibles, además de un polímero *non-fouling*, logrando un cambio en la superficie de la silicona, volviéndola hidrofílica (Ebara et al., 2007). Usando radiación gamma, también se ha llevado a cabo la modificación de silicona, logrando obtener materiales hidrofílicos y al mismo tiempo cargar nanopartículas metálicas con potencial actividad antimicrobiana contra *S. aureus* (Velazco-Medel et al., 2021). En otra investigación se obtuvo una película de silicona con propiedades hidrofílicas y además con actividad enzimática, esto se llevó a cabo usando un iniciador químico AIBN (Flores-Rojas et al., 2017).

2.5 Propiedades de los polímeros

Al hablar de propiedades mecánicas en los polímeros se verá que son propiedades físicas de gran impacto, por ejemplo, un hilo de sutura que es más moldeable que una lámina de policarbonato. Estas diferencias se deben en gran parte a la misma naturaleza del polímero y en las interacciones entre las cadenas que lo componen. Los monómeros se unen por medio de enlaces covalentes para originar las cadenas de los polímeros, sin embargo, entre las mismas se puede observar interacciones debidas a los grupos funcionales que las componen, desde interacciones de Van der Waals, hasta puentes de hidrógeno. Mientras el número y la fuerza de estas interacciones sean mayor las cadenas del polímero tendrán una mayor rigidez.

El ordenamiento de las cadenas viene dado por la estructura del polímero, si es lineal, ramificado o entrecruzado y como se mencionó anteriormente, esto impacta en el grado de cristalinidad. La cristalinidad le brinda al polímero rigidez y resistencia mayor, las zonas amorfas confieren tenacidad y flexibilidad al material.

La tenacidad se refiere a la resistencia de un material a soportar cargas sin llegar

al punto de ruptura, es decir la capacidad de absorber energía sin romperse, lo opuesto a un material tenaz es un material frágil. La dureza hace referencia a la capacidad de un material para soportar esfuerzos sin deformarse permanentemente, es decir, la resistencia a la deformación; un material blando es lo opuesto a un material duro (Rao, 2017).

Es importante recalcar que las propiedades mecánicas también pueden variar dependiendo de la temperatura. La temperatura de transición vítrea (T_g) es aquella en la que, por encima de esta, las cadenas poliméricas adquieren una mayor movilidad y flexibilidad, por lo que el polímero se vuelve deformable, y cuando la temperatura está por debajo de la T_g las cadenas están en un estado parecido a la congelación y limitadas de movimiento, por lo que el material es rígido. Es importante tener información sobre estas transiciones para asegurar una buena aplicación (Van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009).

Las propiedades térmicas que, además, es una clasificación de los polímeros se han discutido en los apartados anteriores. Adicionalmente a éstas, otra propiedad que presentan los polímeros que resalta es electrónica. Algunos polímeros tienen características de conducir corriente eléctrica y cargas, uno de los más conocidos es el PEDOT, este, ha sido usado en la construcción de celdas orgánicas, circuitos y electrodos. Las propiedades eléctricas dependen directamente de la estructura y la composición del polímero, generalmente, contienen anillos aromáticos o estructuras resonantes, también grupos donadores o aceptores de electrones (Wang et al., 2020).

Todas las propiedades mencionadas están relacionadas con la estructura y composición de los polímeros, por lo que es sumamente importante estudiar los efectos que produce introducir un nuevo grupo a una matriz como en el caso de los polímeros de injerto, evaluar todas las nuevas propiedades que este hecho produce y, por supuesto, caracterizar debidamente a los nuevos materiales.

2.6 Síntesis de polímeros

Existen dos grandes formas de síntesis de polímeros, una es una reacción por

condensación y la otra es por adición de una molécula que es capaz de incorporar a otras moléculas (polímeros de adición), ya sea, por radicales libres, aniones o cationes. Cada una puede llevarse a cabo por medio de diferentes métodos, ya sea físico o químico, los cuales serán abordados más adelante.

2.6.1 Polimerización por condensación

A grandes rasgos, en este tipo de síntesis se parte de dos moléculas que contengan grupos funcionales, que al reaccionar liberan una molécula de pequeño peso molecular, como puede ser agua. El mejor caso para describir este tipo de reacción es la síntesis del nylon 66 (Carey, 2006b). En donde la reacción ocurre entre el ácido adípico y la hexametilendiamina liberando una molécula de agua en el proceso y formando el polímero.

2.6.2 Polímeros de adición: Polimerización aniónica

Se requiere de un grupo electro-atractor en el monómero que sea capaz de estabilizar el carbanión que se formará en el proceso. La reacción se inicia por el ataque de un nucleófilo al monómero. La reacción puede continuar hasta que se consume todo el monómero, y en este caso se podría agregar más o un diferente monómero para obtener polímeros de bloque. Algunas de estas reacciones adquieren el nombre de “polimerizaciones vivientes”, porque la reacción termina hasta que se agrega agua o algún tipo de ácido.

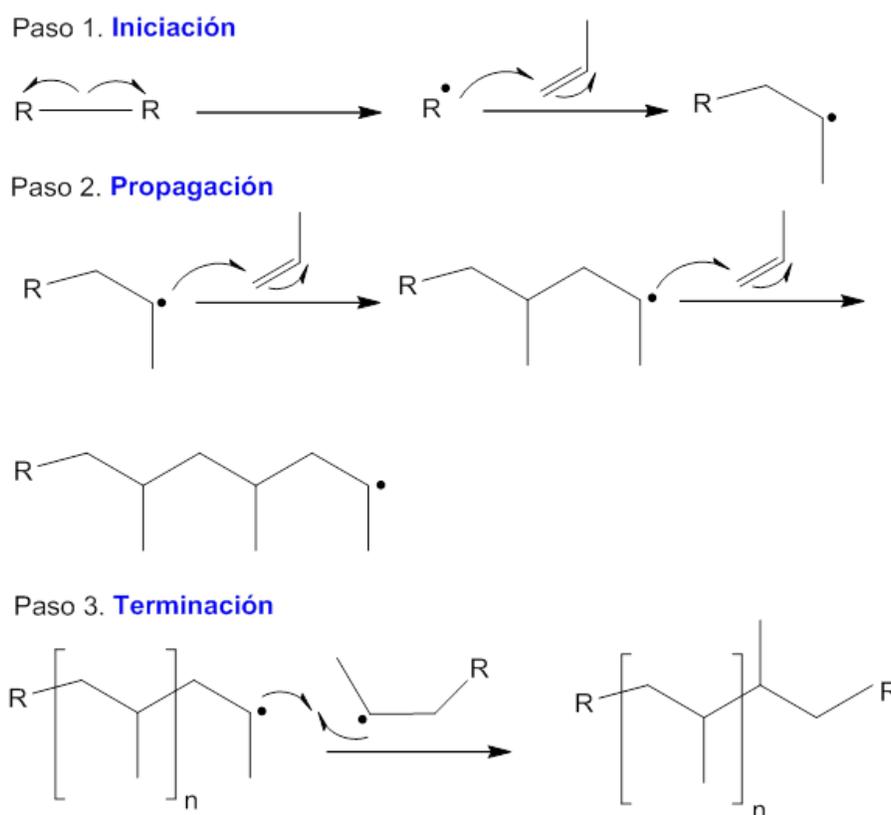
2.6.3 Polímeros de adición: Polimerización catiónica

Al contrario de la polimerización de tipo aniónica, en esta se requiere que los monómeros contengan grupos electro-donadores y que tengan la habilidad de estabilizar los carbocationes que darán paso a la polimerización. La iniciación de la reacción sucede por el ataque del enlace vinílico al electrofílico.

2.6.4 Polímeros de adición: Polimerización por radicales libres

Este tipo de síntesis es una de las más empleadas para la obtención de diferentes tipos de polímeros dada su sencillez y rapidez, además no se requieren de

grandes equipos ni condiciones para llevarla a cabo. A grandes rasgos, esta síntesis, al igual que las reacciones aniónica y catiónica, se basa en tres etapas: iniciación, propagación y terminación, como se ilustra en el Esquema 1. En la etapa de iniciación se requiere de un agente externo que genere radicales libres y estos inicien la reacción, entre los iniciadores se encuentran los de tipo químico y físico, estos se presentaran más adelante. Una vez iniciada la reacción por la generación de sitios reactivos (radicales libres), esto da paso a una propagación, en la cual se producen más radicales y las cadenas del polímero comienzan a crecer. Para finalizar, la reacción puede terminar por el encuentro de dos cadenas activas o por la sustracción de un hidrógeno.



Esquema 1. Reacciones por etapas en la reacción de polimerización radicalaria.

2.7 Iniciadores químicos para reacciones por radicales libres

Estos son sustancias químicas que, al entrar en contacto con cierta temperatura sufren una ruptura homolítica en sus enlaces generando radicales libres. Estas especies son capaces de reaccionar con el monómero que se encuentre en el

medio, generar un radical libre en esta nueva molécula y a continuación esta reaccionará con otra molécula del monómero y así sucesivamente. Dos tipos de iniciadores químicos que son los más utilizados son los del tipo “azoico” y “peróxidos”, por ejemplo, el azobisisobutironitrilo (AIBN) y el peróxido de benzoílo (PBO). Sus estructuras se muestran en la Figura 10.

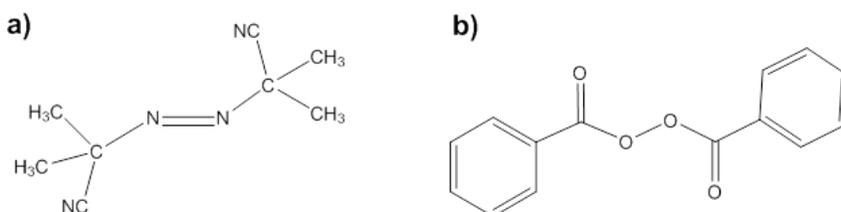


Figura 10. Estructuras de los iniciadores a) azobisisobutironitrilo (AIBN) y b) peróxido de benzoílo (PBO).

En el caso del AIBN que es un iniciador ampliamente utilizado en la síntesis de polímeros de injerto (Tung et al., 2022), además de agente reticulante con algunos tipos de polímeros (Deriabin et al., 2020). Es importante recalcar que las cantidades necesarias de iniciador son pequeñas, alrededor de 20 mg a escala laboratorio. Se requieren temperaturas entre los 50 y 80 °C para que el enlace “azo” se rompa por efecto del calor, esto genera un rearrreglo y el desprendimiento de N₂. Por ello es común estudiar el efecto que la temperatura, concentración de monómeros y la cantidad de iniciador tienen en la polimerización a realizar (Moad, 2019).

Una de las desventajas que tiene el uso de iniciadores químicos es la pureza del producto final. Al término de la reacción existe un remanente de producto sin reaccionar que queda en la disolución, por ello es importante hacer los lavados correctos para eliminarlo. De igual forma, se debe de tener en cuenta que una pequeña cantidad de este iniciador queda en la estructura final del polímero.

2.8 Iniciadores físicos

Los iniciadores dentro de esta categoría incluyen luz y radiación gamma, entre otros, cada uno se explicará de manera breve en este apartado. Dentro de las principales ventajas que ofrecen este tipo de iniciadores es que las reacciones de

polimerización pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente, en comparación con los iniciadores químicos en donde se requiere aplicar energía. Otra ventaja es que los productos finales no tienen contaminación alguna y por lo tanto son de alta pureza al no utilizar agentes químicos.

Los fotoiniciadores son aquellos que, al entrar en contacto con la luz la absorben e inician la polimerización, estos pueden ser una molécula o un conjunto de ellas. Entonces, al interaccionar la materia con la luz, se generan las especies iniciadoras, estas son iones que en procesos posteriores pueden convertirse en radicales libres y de esta forma llevar a cabo una reacción de polimerización vía radicales libres (Yagci et al., 2010).

Una de las fuentes más utilizadas es la radiación ultravioleta (UV), de la cual es posible encontrar diversos artículos de investigación con este tipo de energía. Sin embargo, para la síntesis de polímeros estímulo-sensibles del tipo injerto, los rendimientos son bajos, posiblemente por el poder de formación de sitios reactivos, además de que hay una alta posibilidad de la formación de homopolímero si no se selecciona la longitud de onda adecuada (Yang et al., 2019). Una alternativa a este caso es el uso de radiación gamma y de electrones acelerados, un tipo de radiación de alta energía, en el que al igual que en los otros métodos descritos se forman radicales libres.

La radiación ionizante (gamma) por su alta energía es capaz de generar especies reactivas en gran parte del material que se esté tratando, ya que una de sus características es la alta penetración que alcanza en la mayoría de los materiales. En el caso de la radiación con electrones acelerados, el poder de penetración es muy bajo en comparación con la radiación gamma. Resultando ambos en una opción muy eficaz para la síntesis de polímeros estímulo-responsivos (Moura et al., 2011). La síntesis de este tipo de materiales puede llevarse a cabo por medio de dos métodos que son los más utilizados: método directo o de preirradiación oxidativa.

A grandes rasgos, el primer método consiste en la irradiación simultánea de

monómero, disolvente y la matriz a modificar, de este modo se generan radicales libres en todos los materiales de partida, teniendo la ventaja de incrementar los porcentajes de injerto y disminuir los tiempos de reacción. Por otro lado, este método tiene el inconveniente de generar gran cantidad de homopolímero, dependiendo de los monómeros que se deseen injertar y del disolvente empleado.

En el caso del método de preirradiación oxidativa, la matriz polimérica se irradia en presencia de aire, a continuación, se le adiciona la disolución con el monómero y se lleva a un tratamiento térmico, en donde, los enlaces peróxidos formados en la matriz con el oxígeno del aire se rompen homolíticamente, dando paso a la formación de sitios reactivos e iniciando la reacción en cadena. Si bien, la cantidad de homopolímero es menor por este método, es posible que la degradación del material se incremente al usar este método, debido a la presencia del oxígeno (Pino-Ramos et al., 2016).

2.9 Radiación

La radiación se define como un tipo de energía o partículas que son emitidas por un átomo con un núcleo inestable, debido a que posee una gran cantidad de protones y neutrones. Para alcanzar una estabilidad son emitidas partículas con cierta energía, o simplemente se libera energía. El proceso puede pasar por varias etapas, distintos elementos hasta llegar a alguno que es estable. Existen dos tipos de átomos radiactivos, los naturales como el uranio, radio y radón y los artificiales como cobalto-60, cesio-137, entre otros. En este sentido, existen distintos tipos de radiación, los cuales serán explicados brevemente (Navarrete & Cabrera, 1993).

2.9.1 Radiación alfa (α)

Es el tipo de radiación con partículas más pesadas, ya que se trata de átomos de helio (${}^4_2\text{He}$) con energías de 5.3 MeV aproximadamente, el ejemplo más común de elemento que tiene este tipo de decaimiento es el polonio-210. Una de las consecuencias que presentan por ser núcleos pesados es el bajo poder de penetración, al encontrarse con la materia en estado sólido o líquido, estás

pierden energía lentamente al tener un número alto de interacciones. Es decir, las partículas alfa tienen un alto poder de ionización, pero poco intervalo de penetración, a este hecho se le conoce como LET (Linear Energy Transfer), siendo este tipo de radiación una con un alto valor de LET.

2.9.2 Radiación beta (β)

También conocida como electrones rápidos, en este caso las energías de las partículas beta emitidas puede variar en el mismo núcleo de donde provengan por el sitio que ocupen estos electrones dentro del núcleo radiactivo. Algunos elementos que emiten este tipo de radiación como fósforo-32, son utilizados para la obtención de radioisótopos artificiales. Al igual que las partículas alfa, las partículas beta pierden poca energía al entrar en contacto con la materia al colisionar con los electrones, y siendo que ambos poseen la misma masa, al entrar en contacto la partícula beta puede ser desviada con otro ángulo, dependiendo del electrón con el que tenga interacción. Es por ello que, es difícil establecer un intervalo de penetración para este tipo de partículas, sin embargo, suele ser mayor al de las partículas alfa y presenta un LET menor.

2.9.3 Radiación gamma (γ)

La radiación gamma consiste en radiación electromagnética sin ningún tipo de partículas. El cobalto-60 puede ser uno de los átomos más representativos que emiten radiación gamma, de hecho, emite dos fotones de energía con valores de 1.332 y 1.173 MeV. Entonces, al emitir radiación gamma el cobalto se convierte en un átomo de níquel-60 metaestable, el cuál emite nuevamente radiación gamma, hasta transformarse en níquel-60 estable, esto se ejemplifica en la Figura 11. Anteriormente se mencionó que el cobalto-60 es un átomo radiactivo artificial, este es producido por la irradiación de cobalto-59 en un reactor nuclear por medio de un bombardeo de electrones. Distinto a las partículas radiactivas discutidas en la parte de arriba, cuando la radiación gamma tiene una interacción con la materia pierde gran parte de su energía, aunque el poder penetrante que tiene es alto; es decir posee un bajo LET (Annunziata, 2012).

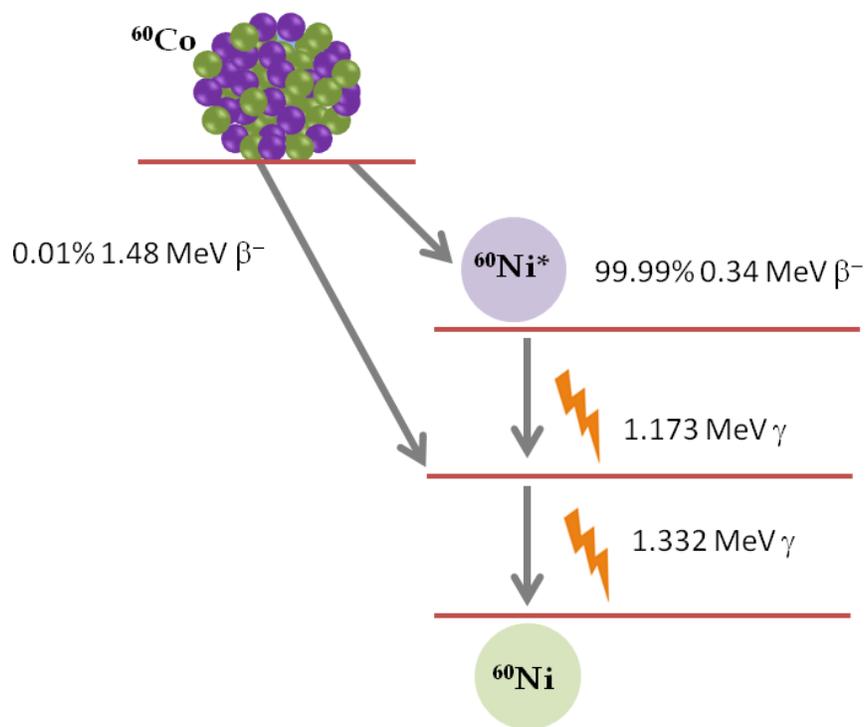


Figura 11. Decaimiento de ^{60}Co .

2.10 Dosimetría

El trabajar con radiación requiere de un estudio que es de gran importancia para las investigaciones que involucran este campo. Esto es la dosimetría, que se puede definir como el estudio de la cantidad de energía transmitida de la fuente de radiación al material con el que esté interactuando. Por este motivo, se requiere de este análisis previo a irradiar cualquier tipo de muestra, para conocer la dosis real que este material está recibiendo al exponerse a la fuente.

El dosímetro mayormente utilizado para una fuente de radiación gamma y más concretamente de cobalto-60, llamado dosímetro de Fricke. Siendo un dosímetro químico secundario, esto se refiere a que la medida de la dosis se registra por el cambio químico en un sustrato. Para esto, es necesario conocer el rendimiento químico (G) del producto o de la reacción, lo cual se encuentra al compararlo con un dosímetro primario. Algunas de las características que cumple para ser usado como dosímetro son: Independencia a la energía de irradiación, al LET, a la temperatura y reproducibilidad.

El dosímetro de Fricke consiste en una disolución a pH ácido de Fe^{2+} , la cual al entrar en contacto con la radiación se oxida a Fe^{3+} . La disolución estándar contiene sulfato ferroso, NaCl, ácido sulfúrico y es preparada en presencia de oxígeno. La eficacia del dosímetro se ve afectada por la presencia de material orgánico, por lo que es recomendado usar agua altamente purificada y material totalmente limpio. Para conocer la dosis recibida de la fuente, una cantidad del dosímetro se irradia en esta e inmediatamente se procede a hacer una lectura en un espectrofotómetro UV-vis, de esta forma es posible cuantificar la cantidad de iones ferrosos que se oxidaron a iones férricos (Spinks & Woods, 1990).

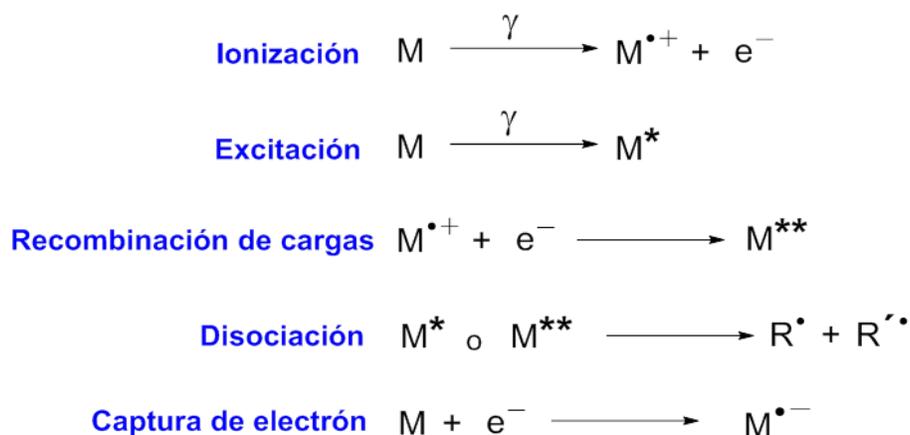
2.11 Radiación en polímeros

En apartados anteriores se ha hablado un poco sobre el efecto que tiene la radiación gamma sobre la materia, siendo capaz de generar sitios activos que den paso a la reacción de polimerización. Ahora, específicamente en polímeros, la aplicación de la radiación ionizante ha tenido un gran impacto para la síntesis de nuevos sistemas capaces de cubrir las necesidades actuales en el sector salud. Esto con el diseño de acarreadores de fármacos. De igual forma, los fotones provenientes de la radiación gamma permiten modificar materiales poliméricos ya existentes, ampliando sus propiedades al integrar nuevos grupos funcionales.

El primer efecto que hay sobre los polímeros al ser irradiados es su excitación y la formaciones de un par de iones (iones y electrones). Efectos posteriores dan lugar a la generación de escisiones entre carbonos, por ejemplo; todo esto depende la dosis aplicada, de la presencia de oxígeno, de los polímeros y monómeros involucrados, así como de la presencia de otros agentes como disolventes o inhibidores. Se debe tener en cuenta que en presencia de oxígeno en el momento de irradiar se favorece la degradación del material por medio de reacciones de oxidación. Por otro lado, la degradación entra en competencia con la formación de grupos peróxidos que posteriormente con un tratamiento térmico permite la formación de radicales libres (Ashfaq et al., 2020).

En el Esquema 2 se presentan algunas de las reacciones mencionadas de manera

general, las cuáles son una representación de lo que sucede al irradiar los polímeros y monómeros. La primera reacción que ocurre es un proceso de ionización y excitación, en donde por medio de los productos formados en estas reacciones, puede haber una captura de electrones y recombinación de cargas, posteriormente estos productos pueden convertirse en radicales libres por una reacción de disociación. Los radicales libres generados en el proceso de irradiación no siempre pueden llevar a cabo la reacción de polimerización, ya que estos también están sujetos a la difusión en el seno de la reacción, que a su vez viene dada por el disolvente y las concentraciones empleadas. En este caso, también se ha de considerar que los monómeros presentan distintas reactividades, es decir, algunos presentan una cinética de polimerización mayor que otros. Esto puede relacionarse con la resistencia que tiene un material a la radiación, es sabido que aquellos que presentan grupos aromáticos tienden a tener una mayor “protección” ante los efectos de la radiación (Chapiro, 1977). En este sentido, hay polímeros que a dosis muy bajas comienzan a presentar cambios en sus propiedades mecánicas, por ejemplo, el politetrafluoroetileno (PTFE), el cual es un material poco resistente a la radiación.



Esquema 2. Reacciones ocurridas al irradiar polímeros o monómeros.

2.12 Biomateriales

Un material que pueda usarse para reemplazar una parte o función del cuerpo humano es conocido como biomaterial. Para que llegue a tener alguna de estas

aplicaciones, el material en cuestión deber cumplir ciertos requisitos, como el ser seguro, no tóxico, biocompatible, entre otras. La función de un biomaterial es mejorar la salud humana y proporcionar una buena calidad de vida. Actualmente, existen algunos ejemplos de biomateriales que han sido ampliamente utilizados, entre ellos se encuentran los lentes de contacto, prótesis de cadera, prótesis dentales, catéteres, solo por mencionar algunos.

La fabricación de biomateriales no se limita al uso de un solo tipo de material, sino que los hay de diferentes clases de ellos, ya sea del tipo polimérico, metálico, cerámico e incluso compositos. Cada uno de estos presenta ciertas características que los hacen atractivos y adecuados para su aplicación. Resaltando los materiales poliméricos en su uso como materiales se debe a las distintas propiedades con las que cuentan (Park & Lakes, 2007).

Específicamente, las películas hechas de polímeros han presentado una gran aplicación en el campo de tratamiento de heridas, en donde se pueden tener dos categorías de estas. Una de ellas es simplemente cubriendo la herida, y la otra es en donde la película también actúa como una barrera contra microorganismos y de esta forma facilitar la cicatrización de la herida. Un ejemplo de éstas últimas son las películas cargadas con algún fármaco o nanopartículas metálicas de zinc o plata, que además de ayudar a la curación de la herida también tienen actividad antimicrobiana; siendo la vía transdérmica la principal ruta para la liberación del material cargado (Kalirajan et al., 2021).

2.13 Nanopartículas de plata

La plata ha sido utilizada a lo largo de los años en diversos productos por sus propiedades bactericidas. Sin embargo, con la llegada de la nanotecnología y los nanomateriales, se ha descubierto que la disminución del tamaño de partículas de plata de hasta 1 a 100 nm incrementa sus propiedades bactericidas, desinfectantes e incluso cancerígenas. Siendo así, una potencial alternativa para los tratamientos convencionales, que como es sabido, en el caso de los antibióticos se ha generado cierta resistencia y para el tratamiento de diferentes

tipos de cánceres lo mayormente utilizado son sesiones de radioterapia, quimioterapia o cirugías para la remoción del tumor (Liu et al., 2021). Estos métodos no siempre resultan exitosos e involucran muchos efectos colaterales que afectan la calidad de vida del paciente.

La síntesis de las nanopartículas de plata es variada y muy efectiva, se han reportado métodos físicos y químicos para su obtención, por ejemplo, con el uso de agentes reductores y láseres para la reducción de tamaño. Recientemente, se ha estudiado la síntesis de este agente a partir de productos naturales, por ejemplo, de levaduras o algunos tipos de plantas. Por otro lado, existen también algunas síntesis sustentables e incluso más sencillas, en las cuales sólo se involucra la sal de plata de partida y agua, sin la necesidad de agregar agentes reductores o la modificación del pH del medio, para lograr el objetivo (López-Saucedo et al., 2018). La reacción se lleva a cabo por la presencia de heteroátomos que son capaces de formar complejos de plata y posteriormente la disminución y reducción de plata se da por un tratamiento térmico.

Dependiendo de la síntesis empleada es posible obtener tamaños y formas variadas, como esferas, cubos, anillos, bpirámides, prismas, varillas, entre otras, como se puede observar en la Figura 12. Estos aspectos interfieren directamente en las propiedades de las nanopartículas. Por ejemplo, nanocubos de 55 nm demostraron tener un efecto antibacterial contra *E. coli* mayor en comparación con nanoesferas. Además, el efecto antibacterial de las nanopartículas con forma esférica disminuye cuando se incrementa el tamaño, debido a que contienen un área superficial específica cada vez menor. A pesar de la diferencia en el efecto antibacterial que pudieran llegar a presentar las diferentes formas de nanopartículas de plata, el efecto citotóxico en células madre mesenquimales humanas, no presenta influencia por estos aspectos (Helmlinger et al., 2016). La forma en que las nanopartículas de plata atacan a las células cancerígenas o de ciertos organismos, aún no está totalmente estudiada, no obstante, se tienen algunos posibles mecanismos de acción. Uno de estos se presenta también en la Figura 12, el cual consiste en la generación de especies reactivas de oxígeno

(ROS), los que a su vez generan apoptosis en las células. Otro posible mecanismo es el daño directo a la membrana celular por estas partículas (He et al., 2011).

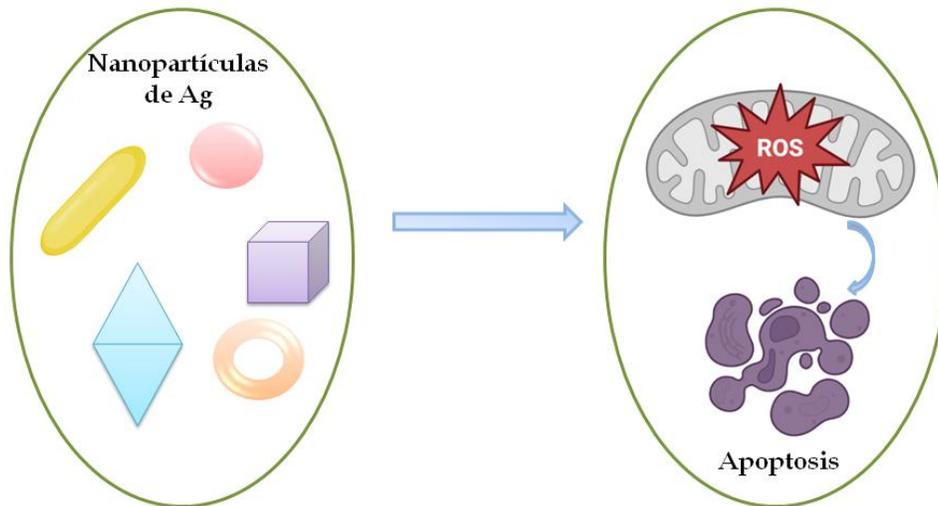


Figura 12. Representación del proceso de acción de las nanopartículas de plata con formas variadas con actividad antimicrobiana.

2.14 Pruebas antimicrobianas

Este tipo de pruebas se llevan a cabo cuando se tienen microorganismos que pueden ser susceptibles a un agente antimicrobiano, uno de ellos es el de la concentración mínima inhibitoria (MIC). Otro de los métodos estandarizados más utilizados es el disco de difusión de Kirby-Bauer, el cual proporciona información sobre patógenos de crecimiento rápido. Para esta técnica se aplica el inóculo estandarizado en la superficie del agar, luego se coloca el agente antimicrobiano en la misma superficie, se incuba y se mide la zona de inhibición (Christenson et al., 2018).

2.15 Técnicas de caracterización

2.15.1 Análisis térmico: Análisis Termogravimétrico (TGA)

Por la técnica TGA se puede monitorear el peso de la muestra mientras está en un programa de temperatura, el cual puede ser isotérmico o simplemente ir elevando la misma en función del tiempo. El equipo permite programar diferentes rampas de

calentamiento con atmósfera inerte. Esta técnica es destructiva, ya que la muestra llega a un punto de degradación o descomposición. Las muestras a analizar no requieren de algún tratamiento previo o alguna preparación, simplemente se requiere una muestra limpia y seca. La cantidad requerida es de 10 a 20 mg y pueden ser sólidos o líquidos.

Como se mencionó previamente, los datos que se obtienen son diferencias de peso de la muestra. Estos cambios de peso pueden ocurrir por diferentes procesos, por ejemplo, por evaporación de sustituyentes volátiles, oxidación de metales, descomposición de compuestos orgánicos o reacciones de descarboxilación y/o pirólisis. La información proporcionada por este análisis son principalmente su comportamiento térmico, es decir cómo está va cambiando a medida que aumenta la temperatura o a una misma temperatura (isotérmico) en función del tiempo. En algunos análisis la interpretación se hace con base al residuo, la cantidad de masa final o ceniza y la temperatura a la cuál ocurre esta degradación (M. Wagner, 2018).

Para materiales poliméricos, esta técnica puede ser cualitativa o comparativa, debido a que cada polímero tiene un gráfico TGA característico, entonces de esta forma con ayuda de otras técnicas, se podría inferir el tipo de polímero presente en la muestra. Al mismo tiempo, sus mecanismos de degradación incluyen rupturas homolíticas de las cadenas principales o de las ramificaciones, o pérdida de productos pequeños como en el caso del PVC, en donde se pierde HCl. Las rupturas de las cadenas pueden originar reticulación en el mismo polímero.

Sin embargo, por medio de esta técnica en combinación con el análisis DSC se puede hacer una caracterización completa del comportamiento térmico de los materiales, que proporciona información de su estabilidad ante temperaturas altas o bajas, lo cual repercute directamente en las posibles aplicaciones del material (Ng et al., 2018).

2.15.2 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR)

La espectroscopía de infrarrojo es una de las más conocidas y utilizadas debido a

su simplicidad, rapidez, sencillez en el análisis y que casi cualquier molécula se puede analizar por esta técnica. La información que proporciona es estructural y ayuda junto con otras técnicas a elucidar la estructura del compuesto de interés.

El fundamento de la técnica reside en la vibración de los enlaces entre los átomos que conforman a la molécula, dependiendo del tipo de átomos y de enlace es la vibración, por consecuencia cada grupo funcional tiene su vibración característica, esto permite realizar un estudio cualitativo sobre los grupos presentes en el material de interés (Bokobza, 2018).

En polímeros, se puede estudiar el avance de la reacción o bien saber si el compuesto tiene trazas o impurezas del monómero de partida, ya que estos tienen enlaces diferentes al polímero. Precisamente por el proceso de polimerización estos enlaces van transformándose; por ejemplo: etileno, compuesto por la siguiente fórmula: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ al polimerizar el doble enlace se pierde, dando origen a un enlace sencillo $[-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-]_n$, entonces al observar la banda o no, correspondiente al estiramiento de C-H en carbonos sp^2 se puede hacer un estudio de la reacción de polimerización. También en los copolímeros o modificación de polímeros es posible observar la conectividad de los grupos integrados y de esta forma conocer si la modificación se ha llevado a cabo con éxito.

La interpretación de los espectros proporcionados por esta técnica muestra una serie de bandas a diferentes números de onda (cm^{-1}) que, dependiendo del grupo funcional que se esté hablando es la zona en la que aparecerá. Entonces, el análisis se realiza con ayuda de la literatura, en donde se ha estudiado y reportado los números de onda para cada enlace; por lo tanto, haciendo una comparación entre los datos obtenidos y los reportados es posible afirmar la presencia de grupos funcionales (Larkin, 2011).

2.15.3 Ángulo de contacto

Conocer el carácter de un material ante el agua es un aspecto importante en la caracterización de polímeros, es por ello que esta técnica es empleada para medir

la hidrofiliidad por medio del valor del ángulo de contacto formado entre la superficie sólida y una gota de agua depositada en esta como se ilustra en la Figura 13.

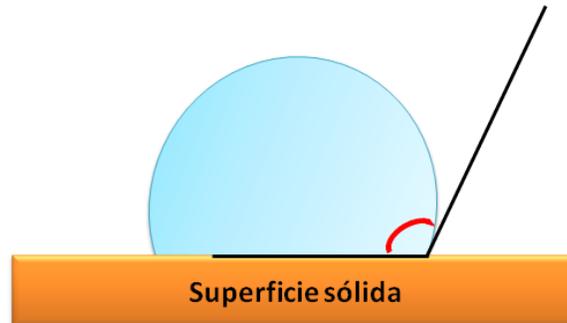


Figura 13. Representación de la medición del ángulo de contacto entre una gota de agua y una superficie sólida.

Un valor de 90° ó mayor habla acerca de un material hidrofóbico con baja energía superficial, por el contrario, un ángulo menor a 90° es un material hidrofílico con una mayor energía en su superficie. Por medio de esta técnica es posible monitorear el cambio de esta propiedad en función del tiempo.

Esto se realiza con un goniómetro y agua destilada contenida en una jeringa con una aguja tal, que permita la formación de una gota pequeña del tamaño adecuado para el estudio. Adicionalmente, el equipo contiene una cámara que ayuda a tener un video ampliado sobre la superficie que con ayuda del software ayuda a calcular el valor del ángulo de contacto de forma automática. Es recomendable hacer las mediciones a temperatura ambiente y registrar valores de humedad y temperatura (Huhtamäki et al., 2018).

2.15.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía SEM por sus siglas en inglés, es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de todo tipo de materiales por medio de las micrografías obtenidas que proporcionan información acerca de la morfología, rugosidad y tamaño principalmente de las muestras analizadas.

El principio básico de la técnica reside en haz de electrones interactuando con la

materia haciendo un barrido por toda la superficie, por esta interacción se generarán fotones, rayos X o electrones secundarios en la muestra siendo estos últimos los más comúnmente utilizados por SEM para generar una imagen detallada de la muestra (Na et al., 2021). Normalmente, por la exposición de la muestra a los electrones, esta se carga negativamente y no permite que la señal llegue al detector, entonces, para poder generar la imagen de la muestra es necesario que la superficie sea conductora y pueda dispersar esa carga negativa. En muestras biológicas o en aquellas que esto es no se cumple, se recurre a hacer una preparación de la muestra que consiste en la deposición de una capa de metal sobre ella.

Recientemente han adquirido gran popularidad los microscopios electrónicos de barrido de mesa, ya que con ellos no es necesario colocar el recubrimiento de metal en la superficie de la muestra. Lo que los hace diferentes a los microscopios comúnmente usados, es que estos poseen un sistema de vacío. La cantidad de aire que entra a la cámara es muy pequeña y permite mantener una atmósfera de varios pascales y precisamente este hecho puede lograr reducir la carga en la muestra (Ominami et al., 2022).

2.15.5 Espectroscopia UV-visible

Al igual que se habló en el apartado 2.9.2 sobre la espectroscopía infrarroja y su fundamento en la interacción entre la materia y la radiación, esta técnica tiene la misma base, la diferencia radica en el tipo de interacción y en la energía de la radiación incidente. El intervalo de la espectroscopia UV-Vis va desde los 200 a 800 nm del espectro electromagnético. Básicamente, al entrar en contacto la radiación con el material analizado, los electrones de este compuesto absorberán esta energía y pasaran a un estado excitado (Förster, 2004).

Por lo tanto, las muestras que se deseen analizar por dicha técnica deben cumplir con el requisito de generar una respuesta en el intervalo del UV-visible. La información que se puede obtener es cualitativa y cuantitativa, por medio de la ecuación de Lambert-Beer (Ecuación 1). Entonces, aplicando esta fórmula es

posible conocer la concentración o simplemente comparar el espectro reportado con el compuesto problema.

$$A = \epsilon lc \dots \text{Ecuación 1}$$

Donde:

A: es la absorbancia

l: es longitud de la celda

c: es la concentración del analito

ϵ : es el coeficiente de extinción molar de la muestra

La agregación de las muestras que se pueden analizar por esta técnica puede ser en estado líquido o en sólido. Algunas veces las muestras a analizar en estado sólido contienen materiales nanométricos como agentes metálicos, y precisamente, es por ellos que se recurre a dicha técnica para poder hacer una caracterización adecuada. Poder discernir entre si las nanopartículas se encuentran o no en el material de interés puede llevarse a cabo por el espectro que éste presente. Las nanopartículas de naturaleza metálica presentan un plasmón, esto es la interacción de la luz incidente con un electrón libre del metal. La oscilación de este plasmón se encuentra en la región del espectro ultravioleta-visible, por este motivo es posible observar el plasmón en el espectro resultante y de este modo confirmar la presencia e incluso forma y tamaño de las nanopartículas (Venkatachalam, 2016).

2.15.6 Pruebas mecánicas

Un aspecto que se debe tener en cuenta y es de gran relevancia en los polímeros son las propiedades mecánicas que presentan, ya que de éstas depende en gran medida la aplicación que se les dé o el campo en el cual sea posible su aplicación. Dentro de estas pruebas las que destacan mayoritariamente son las pruebas de tracción, torsión y tenacidad. Cada una proporciona información valiosa acerca del polímero frente a cierta fuerza aplicada en distintos ejes hasta el punto de ruptura.

Gracias a estas pruebas es posible conocer el porcentaje de deformación del material, que se refiere a qué tanto cambia el material cuando se le aplica cierta

fuerza antes de llegar al punto de ruptura. Con este dato es posible clasificar al material como rígidos, flexibles o elastómeros (Van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009). Además, se obtiene el Módulo de Young que habla acerca de qué tan rígido es el material, es decir, cuando el valor de este parámetro es alto se habla de un material con alta resistencia a la ruptura, pero poco deformable, en cambio, un valor bajo habla de un material con menos resistencia, pero con una capacidad de deformación mayor.

2.15.7 Hinchamiento límite

Evaluar el grado de hinchamiento que presenta un polímero proporciona información valiosa acerca del comportamiento de este frente algún tipo de disolvente. Por definición, el hinchamiento es un incremento en el volumen del sólido por interacción con el disolvente y por medio de propiedades de absorción y desorción del líquido. El grado de hinchamiento se puede monitorear gravimétricamente, aplicando la siguiente fórmula (Ecuación 2), en donde S_f es el peso del polímero hinchado y S_i es el peso del polímero seco.

$$\text{Hinchamiento (\%)} = \frac{S_f - S_i}{S_i} * 100 \dots \text{Ecuación 2}$$

Generalmente los polímeros tienden a ser hidrofóbicos y uno de los principales enfoques en la modificación de materiales poliméricos es este aspecto, lograr cambiar su comportamiento frente al agua volviéndolo más afín a ella. Precisamente una técnica para evaluar dicho cambio es el hinchamiento límite realizado el experimento en agua (Sienkiewicz et al., 2017). Al colocar el polímero en contacto con el agua, se generarán ciertas interacciones, que principalmente pueden ser del tipo puente de hidrógeno que hagan que las cadenas del polímero comiencen a expandirse, adquiriendo un tamaño mayor y e incrementando el peso. Cabe mencionar que este proceso no llega al punto de que el polímero se disuelva.

Capítulo 3. Parte experimental

3.1 Materiales y reactivos

Las películas de silicona (SR) de densidad de 1.1 a 1.5 g·cm⁻³ y 1 mm de espesor se adquirieron en Good-Fellow (Hunting, Reino Unido). Los monómeros N-Isopropilacrilamida (97%) y ácido acrílico (99% con 200 ppm de inhibidor) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Los disolventes alcohol etílico anhidro y alcohol isopropílico fueron adquiridos en REPROQUIFIN Reactivos y Productos Químicos Finos, S.A. de C.V.; metanol, (99.94%), tolueno (99.5%) y hexano (95%) grado analítico fueron adquiridos en J. T. Baker. El nitrato de plata (99%) y el azobisisobutironitrilo (AIBN) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich Co. (St Louis MO, USA). Caldo cerebro corazón (marca BD Bioxón™), Caldo luria (marca BD Bioxón™), Agar Hinton Müller marca BD Bioxon™, *Escherichia coli* ATCC™ 25922 y *Staphylococcus aureus* ATCC™ 25923.

3.1.1 Purificación de monómeros

La purificación de NIPPAm se llevó a cabo por medio de una recristalización. Se toma un volumen total de 350 mL para 55 g de monómero. El NIPAAm se coloca en un vaso de precipitado, se le adiciona 40% de tolueno y se calienta a 30-40 °C con agitación constante hasta que se disuelva totalmente, una vez disuelto se le agrega 60% de hexano frío a la mezcla, se continúa agitando por 5 minutos y después se coloca en un baño de hielo por 2 horas aproximadamente (Duarte Peña, 2019). Se raspan las paredes del recipiente para favorecer la cristalización y terminando el tiempo de cristalización se filtra con vacío. Finalmente, el producto recristalizado se seca en una estufa de vacío a 30°C por 4 horas y ya seco se almacena para su posterior uso.

El ácido acrílico se destiló a presión reducida, como se muestra en la Figura 14, a una temperatura de 20 °C y el producto final se almacena en refrigeración para su posterior uso. Ambos procedimientos de purificación tienen la finalidad de eliminar impurezas y remover los inhibidores.



Figura 14. Montaje de la destilación a presión reducida

3.2 Injerto SR-g-(NIPAAm/AAc) por método químico

Inicialmente, se cortaron películas de silicona de 5x1 cm, se lavaron con metanol en agitación magnética y se cambió el disolvente 3 veces, después se secaron en una estufa de vacío a 35 °C, por 3 horas. Luego cada película se pesó y se colocó en un tubo de vidrio para elaborar las ampollitas.

El injerto binario sobre láminas de silicona se llevó a cabo usando AIBN como iniciador, para esto se variaron la concentración de monómeros, el disolvente, tiempo de reacción, la temperatura y la concentración del iniciador, con el fin de estudiar la influencia de estos parámetros en el grado de injerto en la película de silicona, como se verá más adelante. Para ello, se preparó una disolución acuosa 0.5 mol/L de ambos monómeros para tener una relación (1:1) y se adicionaron 20 mg de iniciador previamente pesados. Una vez que se solubilizo todo, se llevó al aforo y aproximadamente 7 mL se agregaron a cada ampollita. Después se les burbujeó argón por 15 minutos para eliminar el oxígeno presente en el ambiente, se sellaron y se colocaron en un baño maría a 60°C por 1 hora.

Terminando el tiempo de reacción las ampollitas se abrieron, las muestras se extrajeron y se lavaron con agua, en agitación magnética, para eliminar monómero sin reaccionar y el copolímero formado. El disolvente se cambió 3 veces cada hora. Después se secaron en una estufa de vacío a 35 °C por 4 horas y ya secas,

se pesaron para calcular el porcentaje de injerto por medio de la ecuación 3. El proceso se ejemplifica en la Figura 15.

$$\text{Injerto (\%)} = \frac{W_f - W_i}{W_i} * 100 \dots \text{Ecuación 3}$$

Donde W_f es el peso final y W_i es el peso inicial de la película.

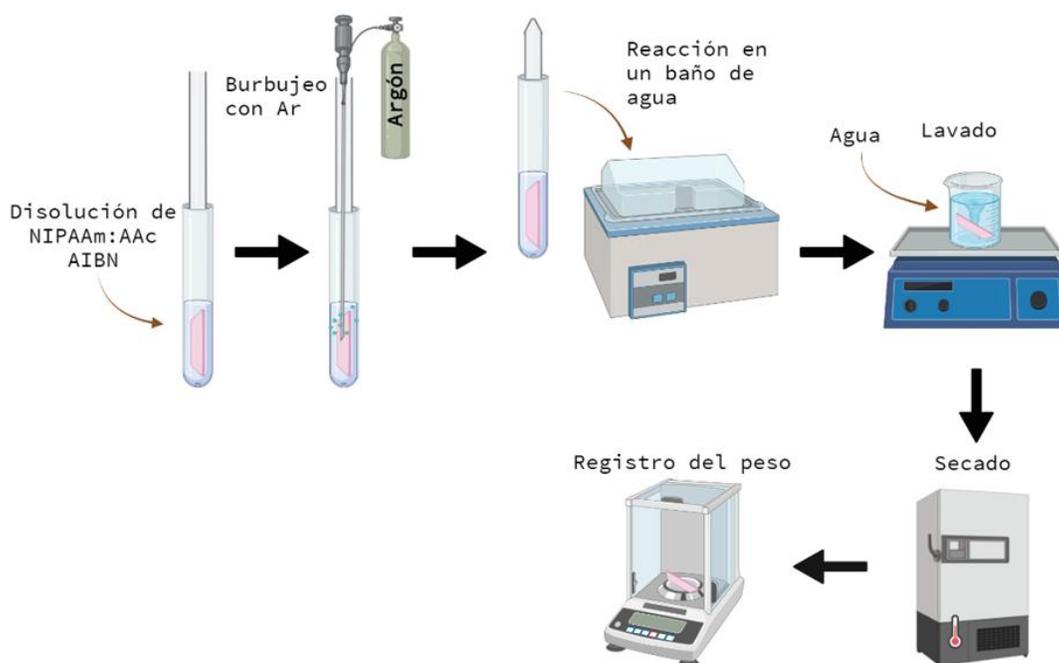


Figura 15. Esquemmatización del procedimiento de injerto de NIPAAm y AAC en láminas de silicona por el método químico.

3.2.1 Efecto de la cantidad de AIBN

Se prepararon disoluciones al 0.5 mol/L de ambos monómeros y a cada una se le agregaron las siguientes cantidades de iniciador: 10, 20, 30, 40 y 50 mg. Una vez listas las disoluciones, se agregaron a las ampollitas y se burbujearon con argón por 15 minutos. Después se colocaron en un baño maría a 60 °C por 1 hora.

3.3 Injerto SR-g-(NIPAAm/AAC) por radiación

El mismo procedimiento descrito anteriormente para las láminas de silicona se siguió en este método, y para este caso se varió la dosis de irradiación. La

metodología a seguir es la siguiente, las ampollas que contienen una película de silicona limpia y previamente pesada, se irradiaron a 40 kGy en presencia de aire; después de irradiar se preparó una disolución acuosa 0.5 mol/L de cada monómero, y se adicionaron aproximadamente 7 mL a cada ampollita que contiene una película de silicona. Posteriormente, se burbujeó argón en las ampollitas por 15 minutos para desplazar el aire, se sellaron y se colocaron en un baño maría a 60°C por 3 horas. Al terminar el tiempo de reacción las ampollitas se abrieron para extraer las películas, estas se lavaron para eliminar el monómero sin reaccionar y el copolímero formado durante la reacción. Una vez limpias se secaron en una estufa de vacío a 35 °C, por 3 horas. Por último, las películas se pesaron y por diferencia de peso se conoce el porcentaje de injerto en la película empleando la ecuación 3. El proceso de reacción se resume en la Figura 16.



Figura 16. Esquemización del procedimiento de injerto de NIPAAm y AAC en láminas de silicona usando radiación gamma.

3.3.1 Efecto de la dosis

Para el estudio de esta variable se ha reportado dosis de irradiación altas en silicona, hasta los 100 kGy, ya que es uno de los materiales que tienen una gran resistencia a la radiación (Palsule et al., 2008). Por ello, se variaron las dosis de la

siguiente forma: 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 kGy. Se preparó una disolución 0.5 mol/L de ambos monómeros con agua y después de adicionar a cada ampolleta, estas se burbujearon con argón por 15 minutos y luego se colocaron en un baño maría a 60 °C, por 3 horas. Esto se llevó a cabo por duplicado para obtener reproducibilidad.

3.4 Variables estudiadas para la síntesis de SR-g-(NIPAAm/AAC) por método químico y radiación gamma

3.4.1 Efecto del disolvente

Para este estudio se emplean disolventes polares en los que la disolución de los monómeros es buena; y para el caso del AIBN, que este también lograra disolverse. Se ha reportado que el azo iniciador tiene buena afinidad con disolventes polares y logran disolverlo (Li et al., 2018), por ello, y haciendo una comparativa entre ambos métodos de síntesis (físico y químico) se usan: metanol, etanol, isopropanol y agua.

Las disoluciones de ambos monómeros se prepararon como se describe en el apartado anterior, con una concentración 0.5 mol/L, pero una por cada disolvente a analizar. Después de colocar cada disolución en las ampolletas y burbujear con argón por 15 minutos estas se colocaron en un baño maría a 60 °C, para el método por preirradiación oxidativa una dosis de 40 kGy se aplicó previamente, las muestras reaccionaron por 3 horas y, mientras que por el método con AIBN por 1 hora, éstas últimas contenían 20 mg de iniciador.

3.4.2 Efecto de la concentración

Esta variable se estudió de la siguiente forma, la concentración del ácido acrílico se dejó fija y se varió la concentración del segundo monómero, que en este caso fue NIPAAm. Entonces, se preparó la disolución de ácido acrílico 0.5 mol/L y de NIPAAm se varió en 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 y 1.0 mol/L, usando agua como disolvente. Una vez que se tienen las disoluciones, se adicionaron a cada ampolleta, se les burbujeó argón, y se colocaron en un baño maría a 60 °C por 3

horas, con ampollitas previamente irradiadas a 40 kGy, y 1 hora, usando AIBN como iniciador con 20 mg. Los experimentos se realizaron por duplicado.

3.4.3 Efecto del tiempo de reacción

Debido a los diferentes tiempos de reacción que se requieren para cada método, no se puede realizar una misma comparativa entre ambos, solo se estudió el mismo intervalo de tiempo, siendo de 30 minutos. El primer caso es para el método de preirradiación, los tiempos estudiados fueron: 90, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos, las muestras recibieron una dosis de 40 kGy. En el segundo método, con 20 mg de AIBN, se estudiaron tiempos de: 30, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos. Para cada método, los experimentos se hicieron dos veces para confirmar la reproducibilidad. En ambos, se usaron disoluciones de monómeros al 0.5 mol/L en agua, el baño maría a una temperatura de 60 °C después de burbujear argón por 15 minutos.

3.4.4 Efecto de la temperatura

La disolución de monómeros se preparó a una concentración 0.5 mol/L en agua, después de adicionar a cada ampollita, estas se burbujearon con argón por 15 minutos, se colocaron en un baño maría a distintas temperaturas: 50, 60, 70, 80 y 90 °C para ambos métodos. Repitiendo todo el experimento dos veces. Las ampollitas sintetizadas por pre-irradiación oxidativa, se irradiaron previamente a 40 kGy. Mientras que, empleando AIBN se agregaron 20 mg de iniciador.

3.5 Síntesis y carga de partículas de plata

Se preparó una disolución de AgNO_3 en agua destilada a una concentración de 1,000 y 10,000 ppm, sin agregar algún agente reductor. Cada muestra seleccionada se colocó en la disolución y se dejó en reposo por una semana a temperatura ambiente sin protección de luz solar. Al terminar el tiempo las muestras se extrajeron de la disolución y se secaron a 60 °C por un día completo en una estufa de vacío.

3.6 Hinchamiento límite

Las muestras secas se pesaron para registrar su peso inicial e inmediatamente se sumergen en agua destilada con temperatura controlada a 25 °C, pasando 10 minutos, la muestra se retiró del agua y se le quitó en exceso de esta misma, se pesó y se registró el valor. A continuación, se volvió a colocar en el agua y se repitió el proceso en intervalos de 15 minutos, hasta que se observó que el peso no cambió drásticamente, en este punto los intervalos de medición se extendieron a 30 minutos hasta que el valor permanezca constante.

3.7 pH crítico

Las soluciones buffer de pH necesarias para llevar a cabo el análisis se prepararon previamente con disoluciones de ácido bórico con ácido cítrico y otra de fosfato trisódico, ajustando el pH con cierto volumen de cada una de ellas hasta obtener valores de 2, 4, 6, 8, 10 y 12.

Antes de iniciar el estudio para la determinación del pH crítico es necesario pesar las muestras secas y limpias, luego se colocaron en el buffer pH=2 por 6 horas hasta asegurar un hinchamiento límite, a una temperatura controlada de 25 °C. Al pasar el tiempo requerido, se pesó quitando el exceso de buffer y se registró el valor del peso a ese pH, después se lavaron un poco con agua destilada y se colocaron en el buffer de siguiente valor. El mismo proceso se repitió hasta llegar a pH 12. El procedimiento se realizó por triplicado.

3.8 Lower Critical Solution Temperature (LCST)

El valor del peso inicial se registró con las muestras secas, después se colocaron en agua destilada por 6 horas para asegurar un hinchamiento límite, a una temperatura de 5 °C (refrigerador), luego se pesaron, se registró su peso y en seguida se colocaron en un baño de agua a 19 °C. A partir de este punto se incrementó la temperatura cada 2 °C hasta llegar a 43 °C.

3.9 Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR)

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} con un espectro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) con 16 escaneos. Para ello, las muestras se lavaron y secaron antes de realizar el análisis.

3.10 Ángulo de contacto

Para realizar de manera correcta este análisis, es necesario contar con muestras con una superficie plana para que las mediciones hechas por el equipo sean correctas, para ello se colocaron en un soporte de vidrio y se secaron un día completo. El equipo utilizado fue un equipo KRÜSS DSA 100 (Matthews NC, EE. UU.) con agua destilada, midiendo la temperatura ambiente y tomando mediciones cada 5 minutos para cada muestra por duplicado.

3.11 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes se obtuvieron a diferentes aumentos con un equipo Hitachi tabletop microscope TM3030Plus. Para ello, las muestras se secaron previamente y se analizan trozos de 1x1 cm.

3.12 Análisis termogravimétrico (TGA)

Aproximadamente 5 mg de muestra limpia y seca se pesó para realizar el análisis térmico, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta 800 $^{\circ}\text{C}$ con un equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE).

3.13 UV-visible de sólidos

Las películas limpias y secas se analizaron colocando cada muestra en un portaobjetos procurando que estuvieran totalmente planas. Previamente, el equipo registró un blanco con oscuro y de luz con alumina. Enseguida se analizó desde 250 a 800 nm. Para la medición de los espectros de absorción electrónica, por

medio de la técnica de reflectancia difusa, en la región ultravioleta-visible, se utilizó un espectrofotómetro UV-visible (Ocean Optics CHEM-2000) equipado con una fibra óptica de doble trayectoria, acoplada a una PC. El software que se usó para el registro de los espectros es el OOIBase32, version 1.0.0.8, de Ocean Optics Inc. (1999).

3.14 Pruebas mecánicas

Películas de 5x1 cm de muestras de SR-g-(NIPAAm/AAC) sintetizadas por radiación gamma y AIBN se analizaron en un Shimadzu Precision Universal/Tensile Tester a una velocidad de cruceta de 10 mm/min.

3.15 Pruebas antimicrobianas

Se preparó el medio de cultivo con agar Hinton Müller marca BD Bioxon™, el pH se ajustó a 7 con HCl 1.0 mol/L o NaOH 1.0 mol/L, el medio se esterilizó en autoclave a 121°C, 15 lb durante 15 min. Una vez que solidificó en las cajas Petri, éstas se colocaron en una incubadora de 35°C durante 24 h para realizar la prueba de esterilidad. Las cepas *S. aureus* ATCC 25923 y *E. coli* ATCC 25922 que se encontraban conservadas en ultracongelación (-70°C) se activaron con caldo cerebro corazón (BD Bioxon™) y caldo Luria (BD Bioxon™) respectivamente, durante 24 h. Posteriormente se tomaron 100 µL de cada microorganismo y se colocaron en los medios respectivos durante 7 h, transcurrido el tiempo se tomó una alícuota con pipeta Pasteur y se adicionó gota a gota en su respectivo medio de cultivo fresco hasta que los cultivos se ajustaron al estándar 0.5 de Mac Farland (MF).

Para conocer la cantidad de bacterias que había en cada suspensión se determinó su concentración por la técnica de extensión superficial de la siguiente manera: a partir de la suspensión bacteriana ajustada al 0.5 de MF se realizaron 6 diluciones decimales seriadas en tubos con solución salina isotónica y de las 3 últimas diluciones (10^{-4} , 10^{-5} y 10^{-6}) se tomaron 100 µl y se colocaron por duplicado en la superficie de agar Hinton Müller contenido en cajas de Petri, el inóculo se extendió con ayuda de perlas de vidrio estériles y se dejó absorber. Las cajas se

incubaron a 35 °C por 24 h, finalizado el periodo de incubación se determinó la cantidad de colonias y realizaron los cálculos para conocer la concentración, la cual fue de 4.7×10^7 para *E. coli* y 5.10×10^7 para *S. aureus*.

A partir los tubos estandarizados con las bacterias se introdujo un hisopo, se escurrió el exceso y se extendió sobre la superficie del medio de cultivo contenido en la caja Petri, este procedimiento se realizó en 4 cajas por cada microorganismo. En seguida se colocaron con las pinzas de disección las muestras de película de SR-g-(NIPAAm/AAC) por triplicado. Las cajas fueron incubadas a 35°C durante 24 h. Finalizado el periodo de incubación se sacaron de la incubadora y se midieron los halos de inhibición.

Capítulo 4. Resultados

4.1 Injerto SR-g-(NIPAAm/AAC) por método químico y de radiación gamma

4.1.1 Efecto del disolvente

El primer paso para estudiar el grado de injerto en películas de silicona fue llevar a cabo la reacción en diferentes disolventes, tanto para el método químico, como para el físico. Se usaron tres alcoholes distintos: metanol, etanol e isopropanol; y agua. Los resultados se observan en la Tabla 1. En el caso de los alcoholes, no se obtuvieron injertos representativos, por ninguno de los métodos. Se repitieron los experimentos, cambiando la concentración del alcohol a 50% agua:alcohol, Sin embargo, los resultados fueron los mismos. Siendo que con el agua se obtienen injertos del 10 al 15% aproximadamente, se decide trabajar con agua en los siguientes experimentos.

Tabla 1. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAC) con distintos disolventes

Disolvente	Injerto (%) por AIBN	Injerto (%) por radiación gamma
Agua	13.9	10.5
Metanol	0.2	0.4
Etanol	0.1	0.0
Isopropanol	0	0

Adicionalmente, se ha reportado la gran miscibilidad del NIPAAm y AAC, en agua, por lo que es de esperarse que la mezcla de ambos monómeros sea también miscible en este disolvente, tal como se ha reportado el proceso de injerto de una mezcla binaria de estos monómeros como disoluciones acuosas (Palacios et al., 2003). A pesar de la poca solubilidad del AIBN en agua, los injertos obtenidos son altos a comparación de los alcoholes, posiblemente, porque cierta cantidad del iniciador logra solubilizarse o se lleva a cabo una polimerización en disolución heterogénea. Por otro lado, se ha estudiado que el metanol inhibe la polimerización para ciertas mezclas de polímero-monómero (Ikram et al., 2011).

En el caso de la mezcla silicona-NIPPAAm y AAc es posible que estos alcoholes actúen como inhibidores.

4.1.2 Efecto de la concentración

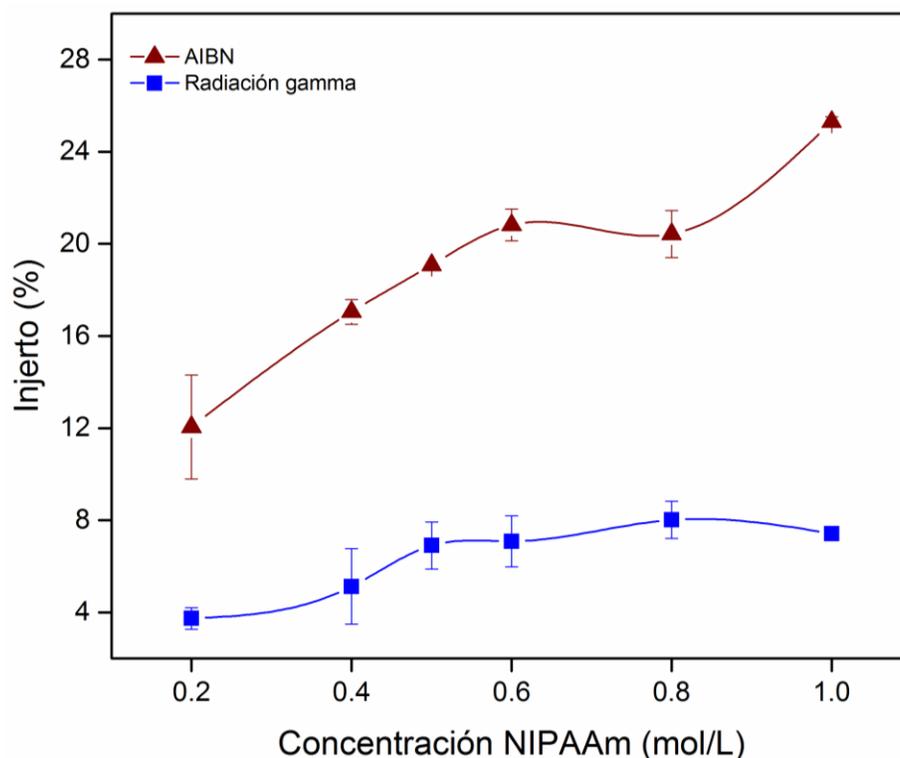
La relación de monómeros con la que se estudió el efecto de la concentración fue la siguiente, el ácido acrílico se mantiene en una concentración fija de 0.5 mol/L, al mismo tiempo, se varía la concentración de NIPAAm desde 0.2 hasta 1 mol/L. Esta metodología se sigue para ambos métodos de síntesis. En la Tabla 2, se observan los injertos obtenidos para cada caso.

Tabla 2. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAc) con concentraciones de NIPAAm diferentes.

Concentración NIPAAm (mol/L)	Injerto (%) por AIBN	Error (%)	Injerto (%) por radiación gamma	Error (%)
0.2	12.0	2.3	3.7	0.5
0.4	17.0	0.5	5.1	1.6
0.5	19.1	0.0	6.9	1.0
0.6	20.8	0.7	7.1	1.1
0.8	20.4	1.0	8.0	0.8
1	25.3	0.2	7.4	0.3

Como se puede ver en la Gráfica 1, se presentan los injertos en función de la concentración de NIPAAm, y para ambos casos es visible que se sigue una tendencia lineal conforme la concentración aumenta, aunque es más evidente el aumento del injerto para el caso del AIBN, así como valores de injerto mayores respecto a los obtenidos por radiación gamma. Esto puede deberse a que hay una cantidad mayor de radicales formados por el iniciador que los formados por medio de la radiación, además podría ser evidencia de una mayor rapidez de reacción al usar AIBN como iniciador. Es posible que los radicales provenientes de dicho compuesto aceleren la reacción de injerto, que al usar radiación gamma. Para

ambos casos los mayores injertos se obtienen a concentraciones de 0.8 mol/L para radiación y 1 mol/L para AIBN, no obstante, se consideró que trabajar con concentraciones equimolares era lo ideal, es decir, tener la misma concentración de cada monómero en una concentración de 0.5 mol/L para cada uno. Ya que, con concentraciones de 1 mol/L los injertos son altos, pero la calidad de la película queda comprometida.



Gráfica 1. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAc) agua, 60°C, 40 kGy, 0.5 mol/L AAc, 20 mg AIBN, 1 h para método químico y 3 h para radiación gamma.

4.1.3 Efecto del tiempo de reacción

El injerto doble de ácido acrílico y NIPAAm en un solo paso variando el tiempo de reacción fue diferente para cada método, es decir, se tomaron puntos de tiempo distintos para cada caso. De acuerdo a la revisión bibliográfica, los injertos mediante AIBN tienen tiempos de reacción de alrededor de una hora (Flores-Rojas & Bucio, 2016), mientras que, para el caso de radiación gamma estos son mayores, desde 3 horas hasta 16 horas (Cabana et al., 2017).

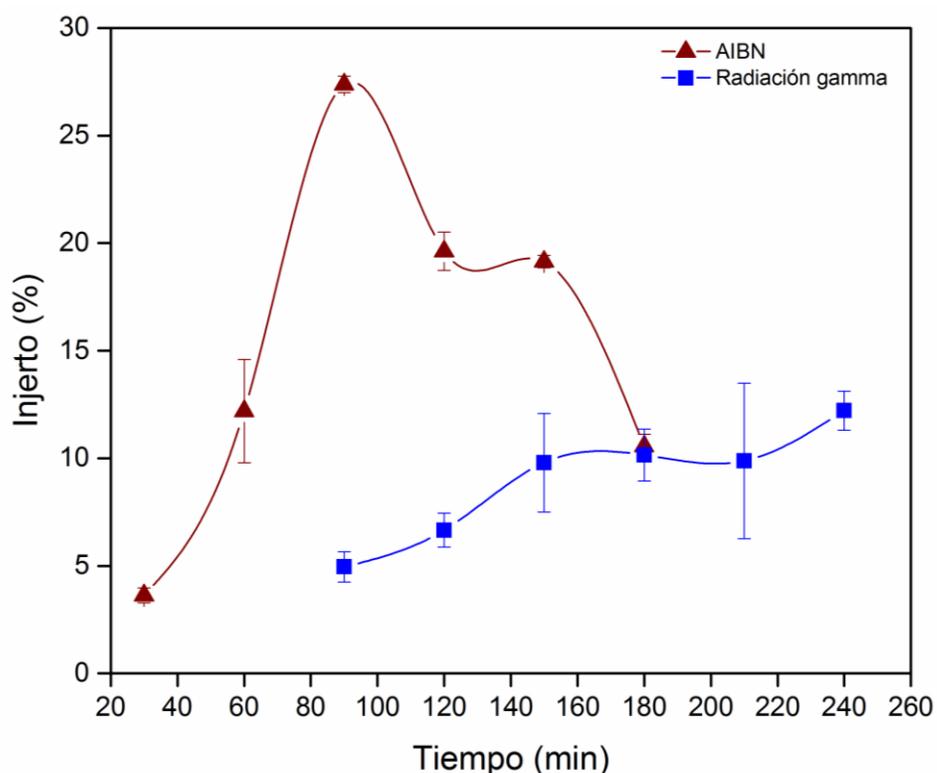
En la Gráfica 2 se puede observar la comparativa entre ambos métodos, en donde es evidente que el tiempo no es una variable que afecte de manera significativa al porcentaje de injerto cuando se utiliza radiación gamma. El mayor porcentaje de injerto se obtiene a los 240 minutos, con un valor de $12.2 \pm 0.9 \%$, el cual se puede ver en la Tabla 3, aunque a tiempos de 180 minutos los porcentajes de injerto que se obtienen son de $10.1 \pm 1.2 \%$; los valores no son muy diferentes entre sí, por lo que usar tiempos de 180 minutos es la mejor opción.

Tabla 3. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAC) con variación en el tiempo de reacción.

Tiempo (min)	Injerto (%) por AIBN	Error (%)	Tiempo (min)	Injerto (%) por radiación gamma	Error (%)
30	3.6	0.3	90	4.9	0.7
60	12.2	2.4	120	6.7	0.8
90	27.4	0.4	150	9.8	2.3
120	19.6	0.9	180	10.1	1.2
150	19.1	0.3	210	9.9	3.6
180	10.6	0.6	240	12.2	0.9

Como se afirmó previamente, el método por radiación gamma no ofrece grandes cambios en el porcentaje de injerto, por el contrario, con AIBN el cambio es más notorio, alcanzando un máximo de injerto de $27.4 \pm 0.4 \%$, a los 90 minutos (Tabla 3), y después se puede apreciar una disminución en la misma Gráfica 2. Esto puede deberse a que el iniciador químico se descompone en su totalidad después de los 90 minutos, es decir, que la concentración de este disminuye y a tiempos menores de 60 minutos los injertos son bajos reflejo de que no es suficiente tiempo para que la reacción de injerto proceda de forma adecuada. Además, se debe tener en cuenta las reacciones en competencia, que, en este caso sería la reacción de copolimerización de ambos monómeros, por lo que se puede pensar que a tiempos mayores de 90 minutos la reacción de injerto se ve impedida por la de copolimerización del ácido acrílico y N-isopropilacrilamida.

Cabe recalcar que el injerto de mayor porcentaje no es el más viable, ya que la calidad de la película queda altamente comprometida, se vuelve muy quebradiza y muy poco manejable, por lo que usar un tiempo de reacción de 60 minutos es la opción más viable con el que se obtienen injertos menores haciendo las películas fáciles de manejar.



Gráfica 2. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAc) 0.5 mol/L NIPAAm:AAc, agua, 60°C, 40 kGy, 20 mg AIBN.

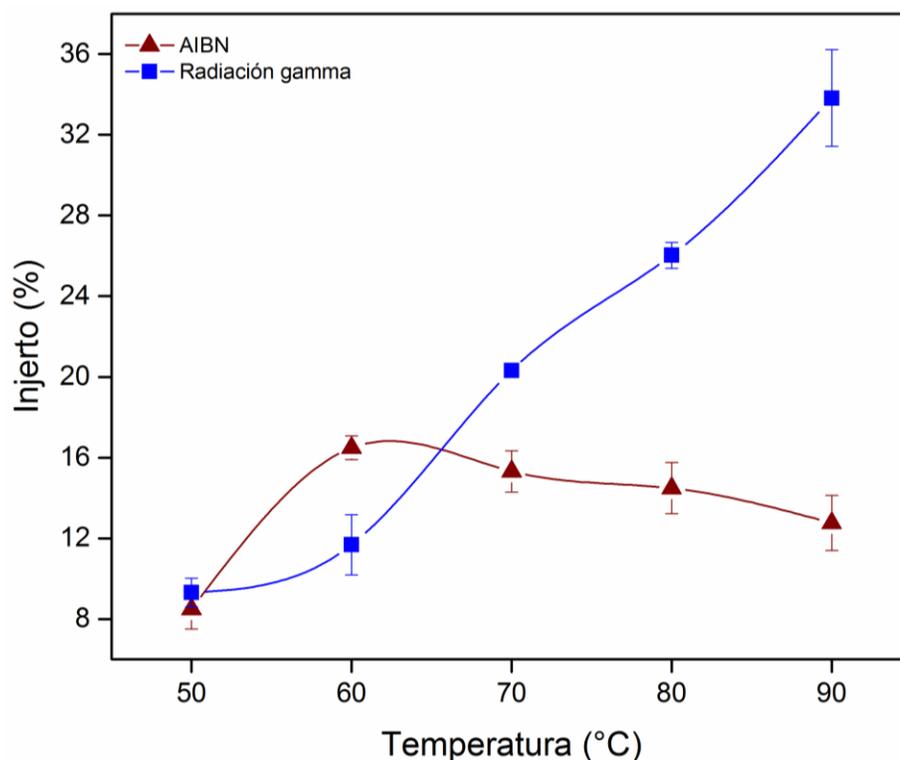
4.1.4 Efecto de la temperatura

A diferencia de las cinéticas anteriores en las cuales el injerto con AIBN era mayor a los obtenidos con radiación gamma; variando la temperatura de reacción los mayores porcentajes de injerto se dan con el método físico, como se puede ver en la Tabla 4, alcanzando valores de 33.8 ± 2.4 %, mientras que, con el uso del iniciador químico, el mayor injerto se obtiene de 16.5 ± 0.6 %.

Tabla 4. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAC) con distintas temperaturas.

Temperatura (° C)	Injerto (%) por AIBN	Error (%)	Injerto (%) por radiación gamma	Error (%)
50	8.5	1.0	9.3	0.7
60	16.5	0.6	11.7	1.5
70	15.3	1.0	20.3	0.3
80	14.5	1.3	26.0	0.6
90	12.8	1.4	33.8	2.4

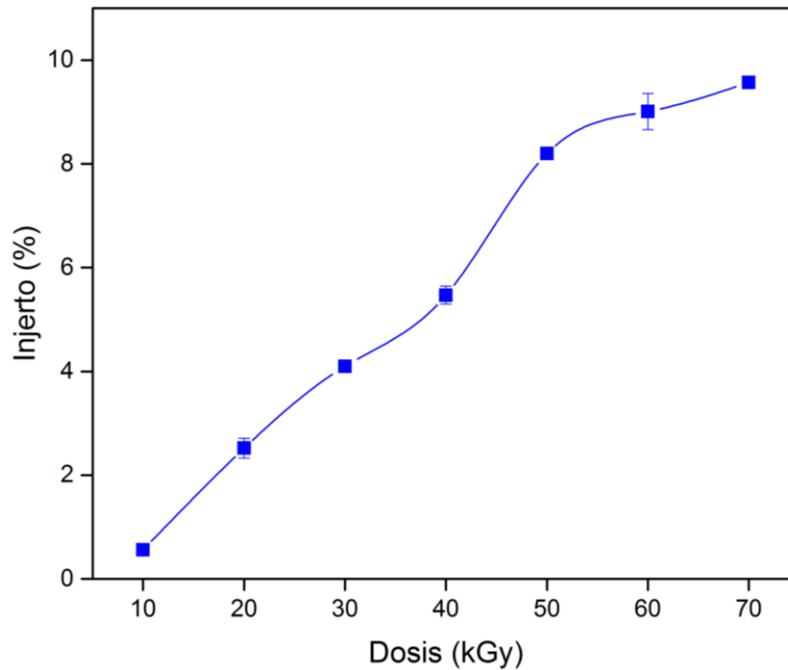
En la Gráfica 3, se aprecia una tendencia lineal para el injerto de la mezcla monomérica respecto a la temperatura. Esto debido a que, un incremento de esta, favorece la ruptura de los enlaces peróxido formados en la preirradiación oxidativa, dando pie a un mayor número de sitios activos en donde la reacción de polimerización tenga lugar. En el caso del iniciador químico, al aumentar la temperatura se tiene una disminución en el porcentaje de injerto, en este caso, se podría hablar de una eficiencia del iniciador, que se alcanza a los 60 °C, y después de este es posible que la alta generación de radicales libres por el aumento de la temperatura y con ello una mayor energía cinética, aumente la viscosidad del medio, haciendo difícil la difusión de los nuevos radicales formados y por ello se favorezca la reacción de competencia en lugar de injerto en la película de silicona.



Gráfica 3. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAc) agua 0.5 mol/L NIPAAm:AAc, 40 kGy, 20 mg AIBN, 1 h para método químico y 3 h para radiación gamma.

4.1.5 Efecto de la dosis

La tendencia que se observa en la Gráfica 4 para el injerto binario en láminas de silicona en función de la dosis es lineal. Es apreciable que un incremento en la dosis recibida genera un mayor porcentaje de injerto, puesto que, un mayor tiempo de exposición a la radiación gamma (mayor dosis) aumenta los peróxidos formados en la matriz polimérica. A su vez se traducen en una cantidad significativa de sitios activos al romperse homolíticamente por efecto de la temperatura de la reacción, en consecuencia, se obtienen porcentajes de injerto más altos.



Gráfica 4. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAc) agua 0.5 mol/L NIPAAm:AAc, 3h.

Otro rasgo importante de mencionar es la resistencia de la silicona a la radiación; la dosis aplicada más alta fue de 70 kGy y un injerto de 9.6 ± 0.1 % se observan en la Tabla 5. La integridad de la muestra no se ve afectada por dosis tan altas de irradiación, lo que coincide con lo reportado (Palsule et al., 2008), en donde se menciona que la silicona tiende a degradarse y presentar reticulación a dosis mayores de 100 kGy. Por este motivo se decide trabajar a dosis de 50 kGy.

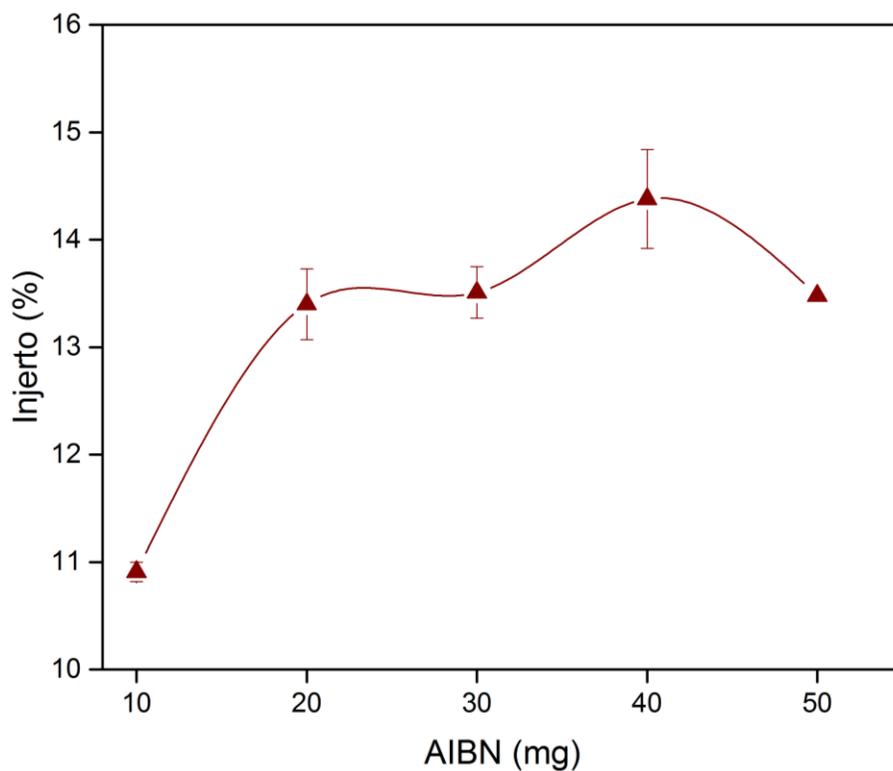
Tabla 5. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAC) en función de la dosis.

Dosis (kGy)	Injerto (%)	Error (%)
10	0.6	0.1
20	2.5	0.2
30	4.1	0.1
40	5.5	0.2
50	8.2	0.1
60	9.0	0.3
70	9.6	0.1

4.1.6 Efecto de la cantidad de AIBN

El efecto que tiene el AIBN sobre el injerto es en un incremento al utilizar 20 mg respecto a 10 mg, cantidades mayores a los 20 mg de AIBN no impactan de manera significativa en estos, tal como se observa en la Gráfica 5. Dados los resultados es posible afirmar que la cinética del injerto de ácido acrílico y N-isopropilacrilamida es independiente de la concentración del iniciador químico, en el rango estudiado.

Si se analizan los valores mostrados en la Tabla 6, la diferencia entre los injertos obtenidos en todos los puntos no difiere drásticamente entre sí. A pesar de la escasa solubilidad de AIBN en agua y que a cantidades mayores de iniciador manejar las disoluciones se hacía más complicado, se demuestra que la reacción de injerto se lleva a cabo con éxito.



Gráfica 5. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAC) agua 0.5 mol/L NIPAAm:AAc, 1h.

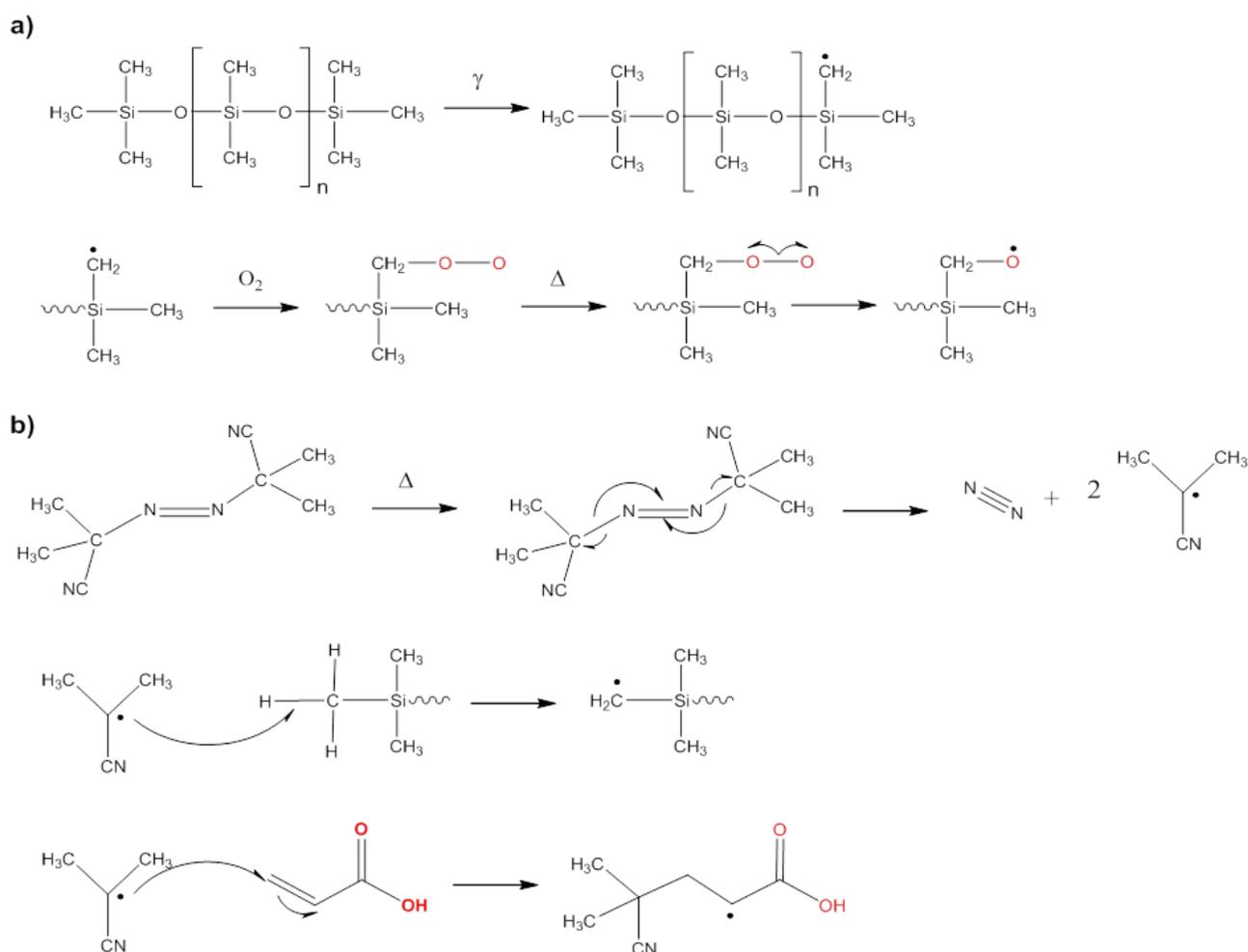
Tabla 6. Porcentajes de injerto de SR-g-(NIPAAm/AAC) en función de la cantidad de AIBN añadida.

AIBN (mg)	Injerto (%)	Error (%)
10	10.9	0.1
20	13.4	0.3
30	13.5	0.2
40	14.4	0.5
50	13.5	0.0

4.2 Mecanismo de reacción

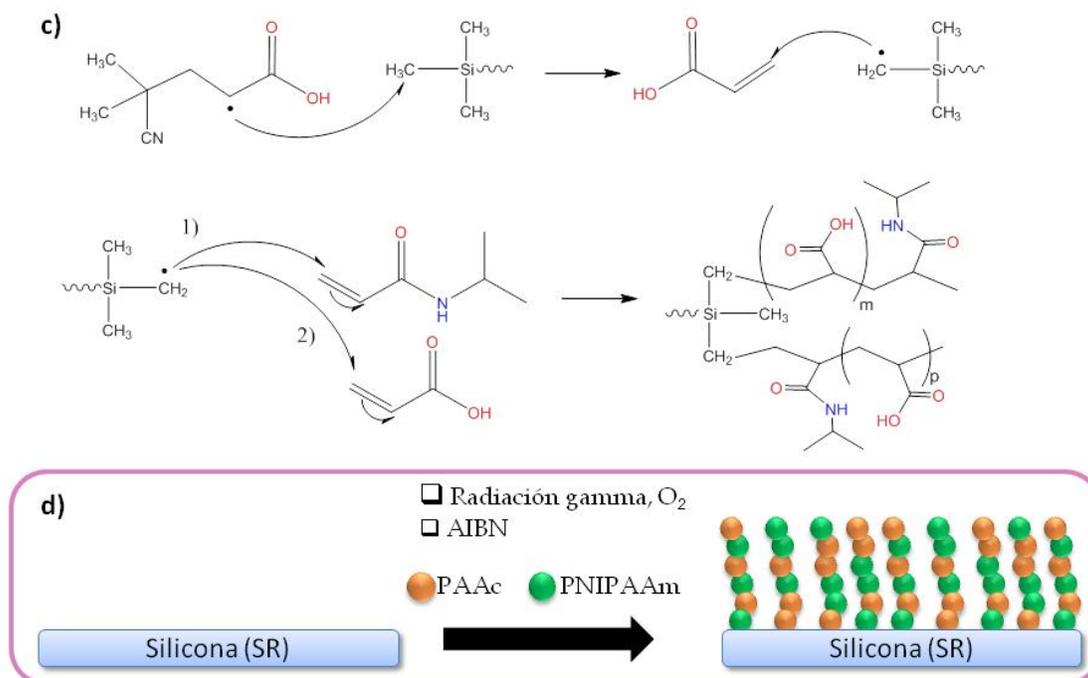
La iniciación de la reacción de polimerización se da de dos formas diferentes por el uso de radiación gamma y el AIBN como iniciador. Por este motivo, el mecanismo se presenta en dos secciones. En el Esquema 3a) se representa el

proceso de irradiación de la silicona en presencia de oxígeno del aire; se forma un radical libre en uno de los metilos (Palsule et al., 2008), que a continuación reacciona con el oxígeno y forma peróxidos. Al aplicar calor se favorece la ruptura homolítica de los enlaces peróxidos que dan paso a la formación de sitios reactivos (radicales). Ahora, en el caso del AIBN, en el Esquema 3b), para que la reacción inicie se requiere de calor para que haya una ruptura homolítica y desprendimiento de N_2 , lo que genera dos radicales que son los que iniciarán la reacción de polimerización. En este caso se presentan dos opciones; el radical libre del AIBN puede reaccionar con los monómeros y/o la matriz de silicona (Flores-Rojas & Bucio, 2016).



Esquema 3. Primera etapa de iniciación de la reacción de polimerización por a) radiación gamma y b) AIBN.

La propagación se da por los sitios reactivos formados en la primera etapa, en el caso de la radiación, los radicales provenientes de los peróxidos y con AIBN los radicales de la silicona o en los monómeros de ácido acrílico y NIPAAm (Esquema 4c). De esta forma se da el injerto de estos monómeros en la película de silicona de forma aleatoria. Finalmente, la terminación se da posiblemente por el encuentro de dos cadenas poliméricas.



Esquema 4. Propagación y terminación de la reacción de polimerización de SR-g-(NIPAAm/AAC).

4.3 Caracterización

4.3.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR-ATR)

El espectro infrarrojo de la silicona sin modificar presenta diversas bandas características de los enlaces Si-CH₃ en 2963 cm⁻¹ por el estiramiento del enlace C-H, en 1259 cm⁻¹ la banda correspondiente a la flexión del mismo enlace, ambos con un ligero desplazamiento a menores números de onda por la presencia del Si, y en 786 cm⁻¹ debido a un estiramiento de balanceo; la banda correspondiente al enlace Si-O-Si en 993 cm⁻¹. El espectro del copolímero muestra bandas que corresponden al ácido poliacrílico en 3294 cm⁻¹ por el estiramiento del -OH, en

1709 cm^{-1} banda que corresponde al carbonilo, además de bandas en 2932 y 1458 cm^{-1} que corresponden a las bandas del $-\text{CH}_2-$ de estiramiento y flexión. En el caso del PNIPAAm se observan bandas en 3074 cm^{-1} y 1537 cm^{-1} que corresponde al estiramiento y flexión del enlace $-\text{NH}$, respectivamente, en 1621 cm^{-1} la banda correspondiente al carbonilo, además 3 bandas características del isopropilo en 1387 y 1367 cm^{-1} muy semejantes entre ellas y en 2972 cm^{-1} .

Para la película modificada con AIBN se observan las bandas que corresponden a la silicona en 1006, 789 y 2963 cm^{-1} , sin embargo, aparecen nuevas bandas por el injerto de ambos monómeros. Por un lado, las bandas más características del PNIPAAm del carbonilo en 1627 cm^{-1} , 1549 cm^{-1} por la flexión del $-\text{NH}$ y las dos bandas del isopropilo en 1388 y 1368 cm^{-1} ; y en segundo lugar las bandas del PAAc por su banda de carbonilo en 1713 cm^{-1} . El mismo caso se presenta en la muestra obtenida por medio de radiación gamma, siguen siendo muy intensas las bandas en 1007, 788 y 2963 cm^{-1} por la silicona, la incorporación de nuevas bandas en 1712 y 3331 cm^{-1} debidas al carbonilo y $-\text{OH}$ del PAAc, también las bandas en 1640 y 1537 cm^{-1} por el carbonilo y flexión del $-\text{NH}$ propias del PNIPAAm, así como las bandas del isopropilo en 1389 y 1369 cm^{-1} . Los espectros de infrarrojo para la muestra modificada por radiación gamma y AIBN no muestran diferencia en cuanto a las bandas presentes.

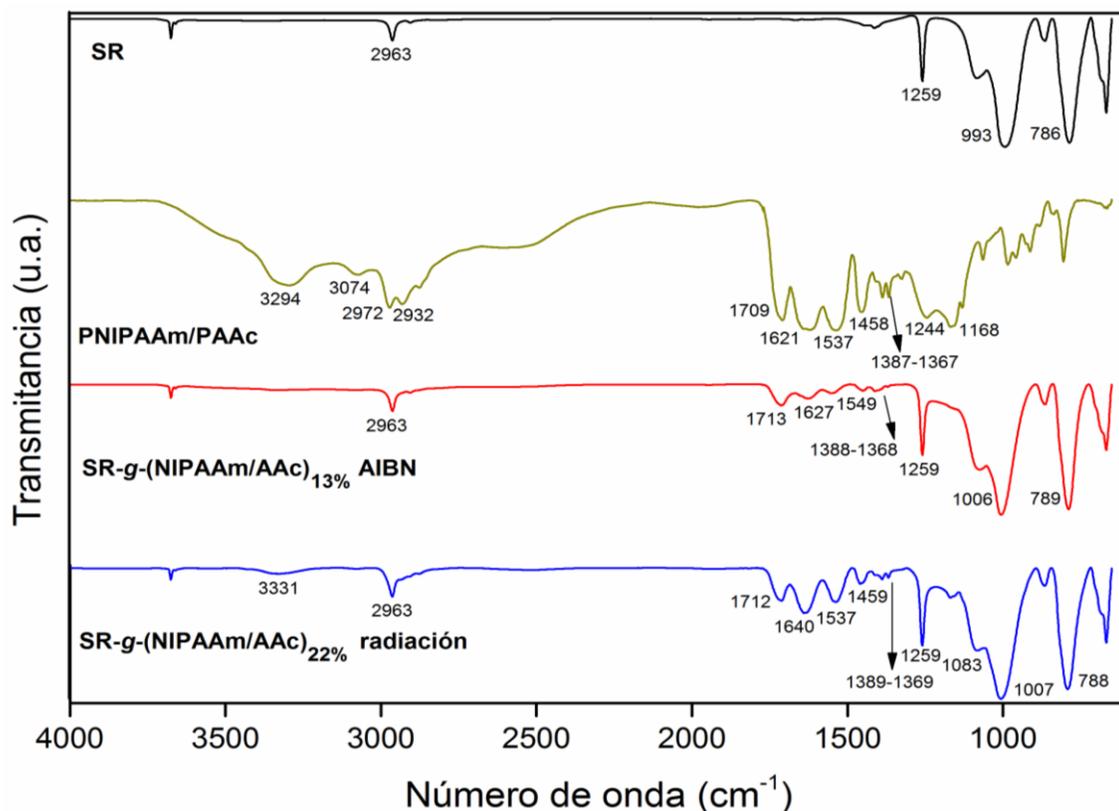


Figura 17. Espectros FTIR-ATR de película de SR, PNIPAAm/PAAc y SR-g-(NIPAAm/AAc) modificadas por AIBN y radiación gamma.

4.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los termogramas que se muestran en la Figura 18 indican la estabilidad y comportamiento de las muestras ante el aumento de la temperatura. Para la silicona sin modificar (Figura 18a) presenta una temperatura de 10% de pérdida en peso a los 481 °C y una temperatura de descomposición a los 579 °C, estos resultados hablan de una alta estabilidad térmica. Ahora, las películas modificadas con radiación ionizante y AIBN, exhiben temperaturas de descomposición cercanas entre sí, con un ligero incremento respecto a la silicona sola en 616 y 631 °C como se puede ver en la Tabla 7. Adicional a esto, en las Figuras 18c) y d) se aprecian dos caídas en peso que corresponden a la descarboxilación de los grupos ácidos injertados que se encuentra entre los 150 a 320 °C (Beyli et al., 2018) y la segunda perteneciente a la pérdida del NIPAAm.

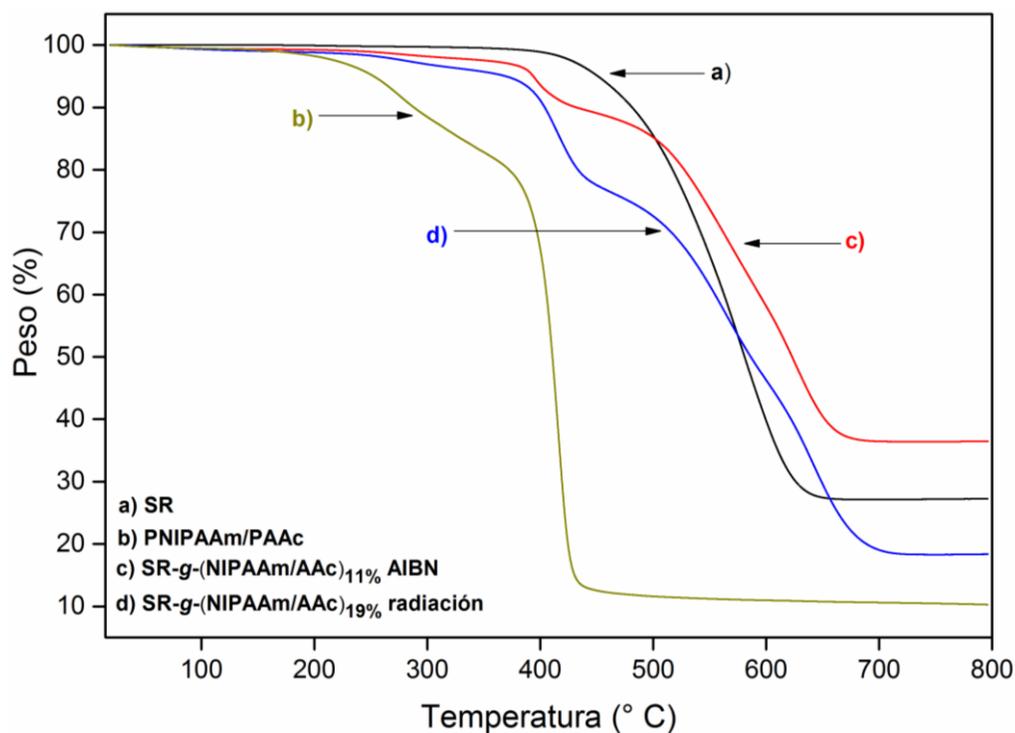


Figura 18. Termogramas TGA de películas de SR, PNIPAAm/PAAc y SR-g-(NIPAAm/AAc) modificadas por AIBN y radiación gamma.

En el caso del copolímero en la Figura 18b), se presenta la temperatura de descarboxilación a los 274 °C y pérdida de la N-isopropilacrilamida a 416 °C, valores menores que los obtenidos con las películas injertadas, posiblemente por efecto de la misma silicona.

Tabla 7. Valores de temperaturas obtenidas por TGA.

Muestra	Temperatura 10 % pérdida (°C)	Temperatura de descomposición T _d (°C)
a)	481	579
b)	289	274 416
c)	433	396 544 631
d)	401	414 557 616

4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las microscopías presentadas en la Figura 19 muestran imágenes con aumentos del 50x y 150x, de lado izquierdo la silicona sin modificar, que a un aumento de 150x se alcanzan a observar ciertas irregularidades en su superficie. Al mismo tiempo, las películas modificadas con iniciadores físico y químico muestran cambios muy representativos en la superficie, en el caso de la película modificada por radiación gamma (micrografías en la parte central) el cambio desde un aumento del 50x se logra ver y aún más cuando este incrementa a 150x, se aprecia cierta rugosidad sobre esta superficie. A pesar de que la muestra injertada por medio de AIBN exhibe un cambio en la superficie, este no llega a destacar en gran proporción como con las de radiación gamma.

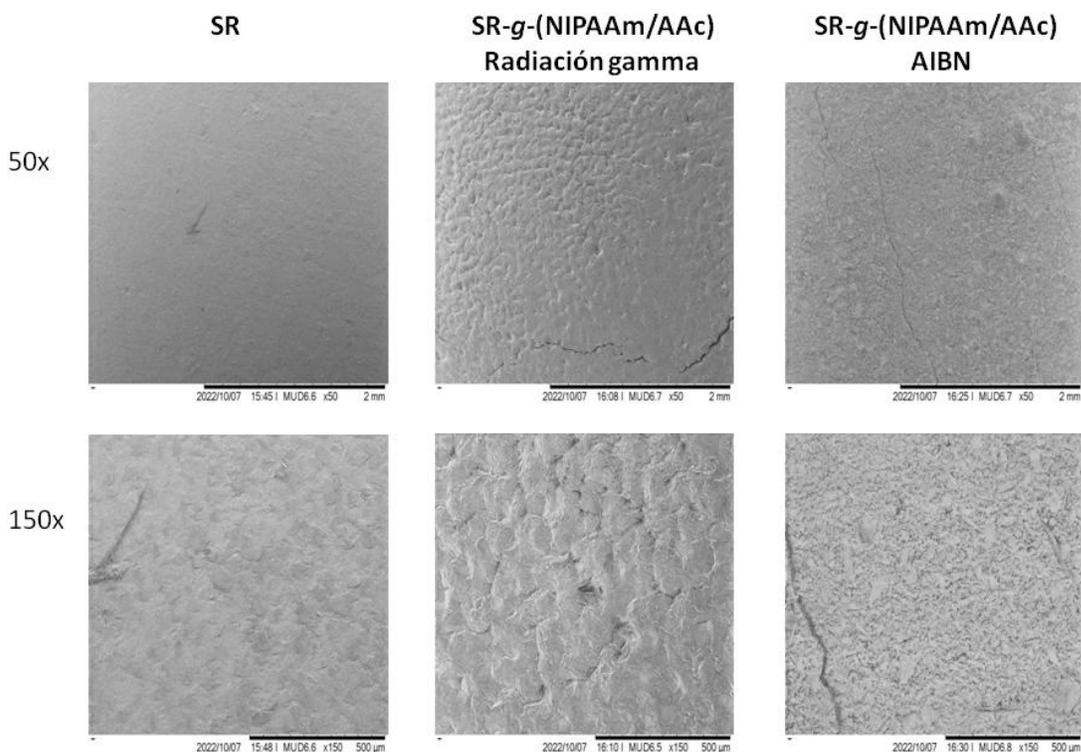


Figura 19. Micrografías SEM de películas de SR, SR-g-(NIPAAm/AAc)_{13%} radiación gamma y SR-g-(NIPAAm/AAc)_{15%} AIBN.

Lo anterior puede atribuirse al tipo de injerto que se lleva a cabo por cada método; hablando de radiación gamma se obtiene un injerto en masa mientras que con AIBN se da un injerto en superficie. Generalmente, los injertos en superficie suceden en los contornos de las muestras, dando paso a un hinchamiento que permite la difusión de los monómeros y hace crecer las cadenas poliméricas. Mientras que los injertos en masa se dan en toda la película, siendo más homogéneo que el injerto en superficie.

4.3.4 Ángulo de contacto

El comportamiento hidrofóbico de la silicona se modificó con el injerto de los monómeros de ácido acrílico y N-isopropilacrilamida, lo cual se comprobó con las mediciones del ángulo de contacto mediante el depósito de una gota de agua sobre la superficie de las películas modificadas tanto por AIBN, como por radiación, así como la muestra de silicona sin modificar para tener un control, tal como se puede observar en la Figura 20.

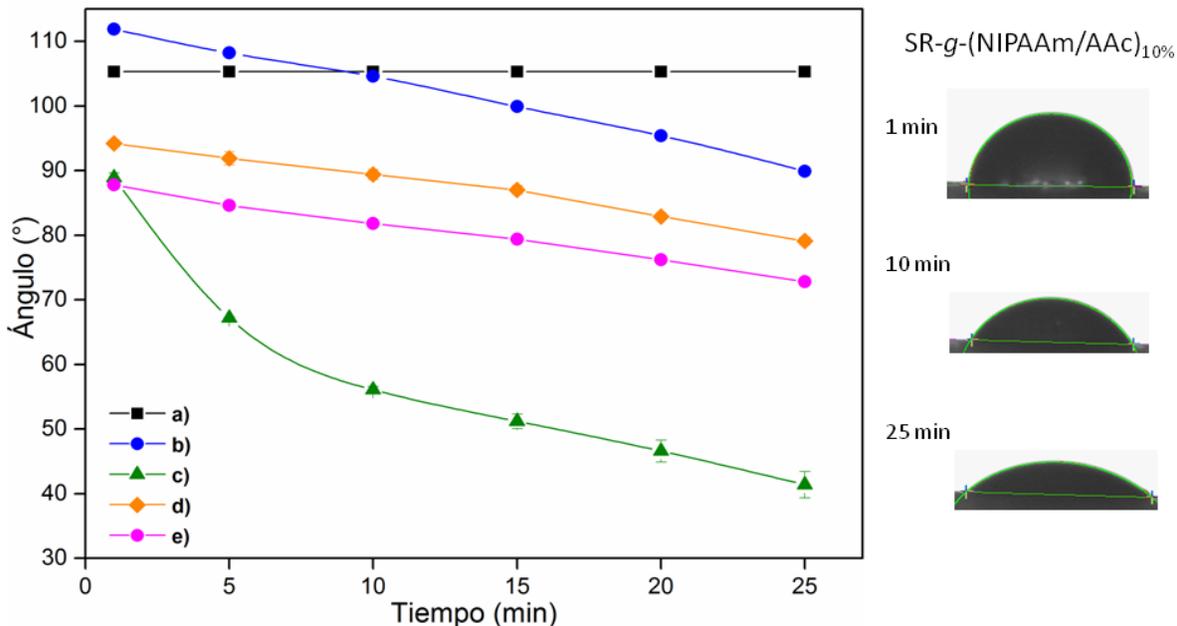


Figura 20. Mediciones de ángulo de contacto para películas modificadas por radiación gamma y AIBN. a) SR, b) SR-g-(NIPAAm/AAc)_{32%} AIBN, c) SR-g-(NIPAAm/AAc)_{10%} radiación, d) SR-g-(NIPAAm/AAc)_{11%} AIBN y e) SR-g-(NIPAAm/AAc)_{32%} radiación.

La silicona sin modificar presenta un ángulo de contacto de 105°, lo cual, según lo reportado pertenece a un material hidrofóbico (Agrawal et al., 2017), ahora, además de analizar muestras injertadas con radiación y con AIBN, se estudió el efecto del porcentaje de injerto para cada método en la hidrofiliidad de los nuevos materiales obtenidos. A modo general, es evidente que efectivamente hay un cambio en este comportamiento en todos los materiales modificados, ya que presentan ángulos menores a los 90° que son característicos de superficies hidrofílicas.

Las películas injertadas por el método químico son las que presentan ángulos altos, aunque son alrededor de 70 y 80°, los cuales indican un cambio en su afinidad hacia el agua, haciéndolos más afín a esta. Por otra parte, en la Figura 20a) la muestra que contiene un mayor injerto presenta ángulos de contacto mayores a la muestra con un injerto del 11% (Figura 20d) en donde los ángulos son menores. Esto puede explicarse por un incremento en las interacciones intramoleculares que no permiten la interacción de los heteroátomos con las

moléculas de agua. Siendo que una gota no es capaz de romper estas interacciones entre cadenas. A su vez el tipo de injerto es un factor que influye directamente. Al usar AIBN se obtiene un injerto principalmente en superficie, más específicamente en los alrededores de la película, por este motivo los ángulos de contacto obtenidos por este método son mayores respecto a los obtenidos por radiación gamma.

Para las películas injertadas con radiación gamma se obtiene el mismo comportamiento que lo explicado con las muestras con AIBN, en donde los mayores valores de ángulo de contacto son los obtenidos con injertos altos del 32% (Figura 20e). La película injertada con mayor carácter hidrofílico se aprecia en la Figura 20c) y en las fotografías presentadas, con valores de 46° a los 25 minutos. Al igual que la explicación anterior de las muestras modificadas por método químico, el injerto impacta de manera directa en su comportamiento hacia el agua. Por medio de la radiación ionizante se obtienen injertos en masa por el alto poder de penetración de esta en la materia, razón por la cual los ángulos disminuyen en mayor medida. Este hecho concuerda con lo obtenido en las micrografías SEM del apartado 4.3.3.

4.3.5 Hinchamiento límite

Las pruebas de hinchamiento límite se llevaron a cabo en agua destilada a una temperatura de 25°C . El objetivo del análisis es estudiar el comportamiento de las muestras ante este disolvente y determinar a qué tiempo se llega un máximo en hinchamiento, a partir del cual ya no habrá cambio alguno. En la Figura 21 se presentan los datos obtenidos para cada película modificada con diferente grado de injerto en ambos métodos empleados.

El hinchamiento mayor, aproximadamente al 50% se obtuvo para la película SR-g-(NIPAAm/AAC)_{32%} AIBN (Figura 21c) siendo la muestra con mayor injerto por el método químico, aun así, la película con menor porcentaje de injerto, que se observa en la Figura 13 presenta un mayor hinchamiento en comparación con las películas obtenidas por el método físico. Esto debido al injerto que se llevó a cabo,

siendo superficial para AIBN, por lo tanto, hay mayor disponibilidad de los polímeros hidrofílicos injertados que pueden tener una interacción más favorecida con el agua del medio y por ello presentar un incremento en el hinchamiento.

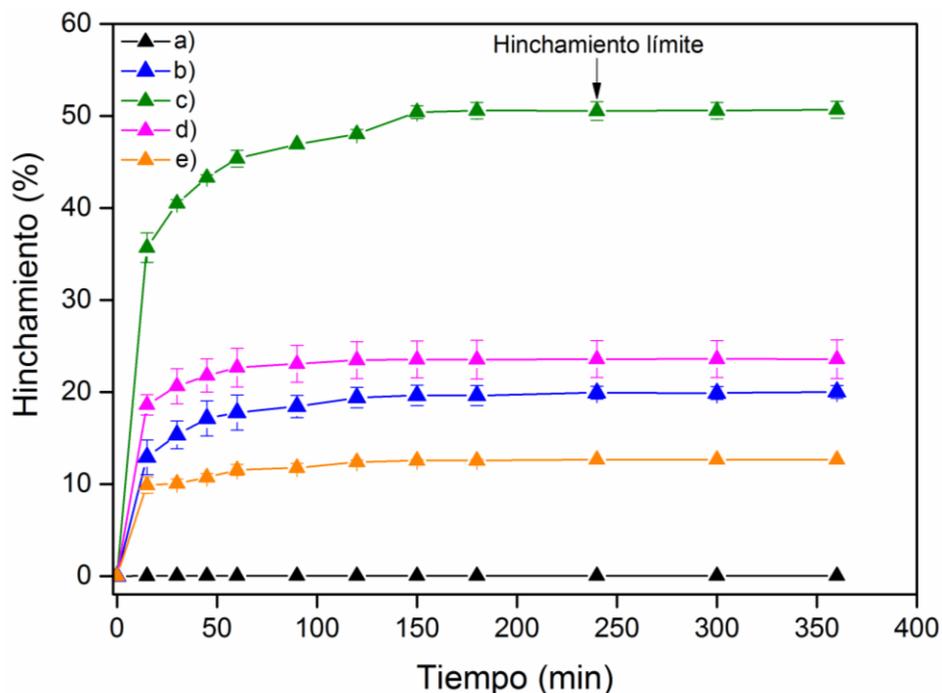


Figura 21. Hinchamiento límite. a) SR, b) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{32%} radiación, c) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{32%} AIBN, d) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{10%} AIBN y e) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{13%} radiación.

Con respecto a las muestras obtenidas por medio de radiación gamma, se presenta un hinchamiento mayor a medida que el grado de injerto incrementa como se aprecia en las Figuras 21b) y e); si bien, son películas hidrofílicas y presentan cierto grado de hinchamiento, es evidente la gran diferencia respecto a las muestras con AIBN. El factor principal para explicar este comportamiento en el injerto en masa que se obtiene en las películas por método físico. El injerto se encuentra en “*bulk*” y por ello la interacción entre las moléculas de agua y los polímeros de PNIPAAm y PAAc se ven un tanto impedidas, aunque eficientes por la diferencia en los grados de hinchamiento si se les compara con la película de silicona sin modificar (Figura 21a).

Por otra parte, en todas las muestras estudiadas se alcanza un hinchamiento límite a los 240 minutos (4 horas) aproximadamente, esto se refiere a un valor de

tiempo en el que el hinchamiento llega a su máximo y sin importar cuánto tiempo pase, a partir de este punto ya no habrá cambio significativo en este. La razón por la que se presenta un grado de hinchamiento consiste en interacciones entre los grupos presentes en las cadenas poliméricas injertadas y las moléculas del agua, principalmente por puentes de hidrógeno entre el agua y los heteroátomos contenidos en las muestras. Además, como se había mencionado, los polímeros del ácido acrílico y la N-isopropilacrilamida tienen carácter hidrofílico, siendo una de las razones por las que se decidió injertarlos en la película de silicona. Por medio de estas pruebas de hinchamiento y de ángulo de contacto del apartado 4.3.4 se confirma que hay un cambio en el comportamiento de la silicona ante el agua, pasando de ser un material hidrofóbico a uno hidrofílico.

4.3.6 Lower Critical Solution Temperature (LCST)

Para conocer el comportamiento ante la temperatura de las muestras modificadas por el efecto de la N-isopropilacrilamida, se realizaron estudios de hinchamiento en agua destilada, por los cuales se determinó la LCST de cada una de las películas en estudio, aplicando la función Boltzman, en el programa OriginPro 2015.

En la Figura 22e) se muestran la película de silicona sin ninguna modificación y muestras con diferente grado de injerto para cada método empleado para la reacción de injerto, de este modo se estudia la diferencia entre la radiación gamma y AIBN como el impacto en la LCST con injertos distintos.

En el caso de la radiación gamma, se observa un hinchamiento mayor cuando la cantidad de injerto es mayor, que cuando es menor, como se había descrito anteriormente en el apartado 4.3.5. Es evidente un gran contraste entre las dos muestras estudiadas, en la Figura 22b), con injertos de 14%, se obtiene una LCST de 37.3 °C, para SR-*g*-(NIPAAm/AAC)_{14%} radiación respectivamente, en la Figura 22d) que corresponde a SR-*g*-(NIPAAm/AAC)_{32%} radiación un valor de 23 °C de LCST. En ambos casos hay un desplazamiento de la LCST reportada (32 °C) hacia mayor y menor temperatura. El valor a 37.3 °C es una temperatura muy

semejante a la temperatura corporal, asimismo, la respuesta comienza a aparecer en aproximadamente 36 °C.

Se ha reportado que los desplazamientos de la LCST hacia menores o mayores temperaturas puede deberse a la presencia de otros polímeros o copolímeros, en este caso el ácido acrílico, que generen interacción con el NIPAAm y provoque este efecto, el cual es más notorio al contener un mayor injerto, claro que, también hay influencia de la matriz en donde se está llevando el injerto. Las interacciones presentes en este copolímero que tienen un efecto directo en la LCST son los puentes de hidrógeno entre los grupos amida y los grupos carboxilos. Sin embargo, cuando se tiene un alto contenido del PAAc existe una gran cantidad de estas interacciones, debido a esto las interacciones entre los heteroátomos de la amida se ven impedidos para interactuar con las moléculas de agua creando un entorno hidrofóbico y por este motivo se observa una reducción en el valor de la LCST (Shieh et al., 2016).

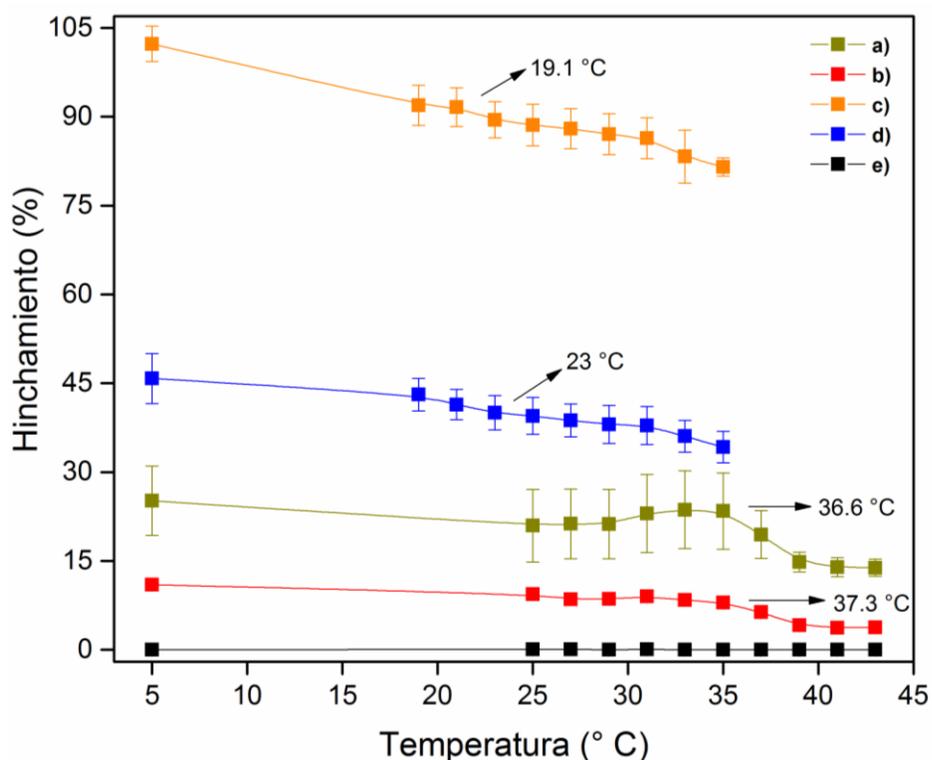


Figura 22. Determinación de la LCST por hinchamiento en agua. a) SR-*g*-(NIPAAm/AAC)_{12%} AIBN, b) SR-*g*-(NIPAAm/AAC)_{14%} radiación, c) SR-*g*-(NIPAAm/AAC)_{32%} AIBN, d) SR-*g*-(NIPAAm/AAC)_{32%} radiación y e) SR.

Acerca de las muestras modificadas por AIBN son las que presentan un mayor grado de hinchamiento, y se tiene el mismo comportamiento que con radiación, al tener un porcentaje de injerto mayor como se ve en la Figura 22c) el efecto de la LCST no es notorio y el valor disminuye hasta los 19 °C, no obstante, a injertos del 12% el valor de la LCST se determinó a los 36.6 °C, valor que se encuentra justamente en los valores de temperatura corporal. Al igual que se dijo en el análisis para las muestras modificadas con radiación gamma, el efecto del desplazamiento es producido por efectos de interacción entre la matriz y el ácido acrílico injertado en esta, y cabe mencionar que el efecto del grupo final al usar AIBN como iniciador no afecta de manera significativa el cambio en la LCST de las muestras (Pasparakis & Tsitsilianis, 2020).

Un cambio de un estado hidrofílico a uno hidrofóbico es lo que se presenta en la N-isopropilacrilamida por efecto de la Low Critical Solution Temperature. En la Gráfica 22, las curvas presentadas expresan este hecho; a temperaturas bajas las muestras se comportan con una gran afinidad hacia las moléculas de agua y por ello, los hinchamientos son superiores, a su vez, cuando la temperatura se incrementa, el hinchamiento disminuye y se tiene un punto crítico en el cual el cambio resulta muy evidente y ahora la muestra adquiere un comportamiento contrario hacia el agua, es decir, se vuelve hidrofóbico. Este punto crítico es la LCST del material.

4.3.7 pH crítico

Al igual que para la determinación de la LCST, el tratamiento de datos para conocer el valor del pH crítico de las muestras, se realizó con el programa OriginPro 2015 con la función Boltzman. En la Figura 23 se muestran las curvas obtenidas variando el valor del pH de cada buffer desde 2 hasta 12.

Es claramente visible que el hinchamiento incrementa hasta casi tres veces su tamaño en las muestras con un porcentaje de injerto de alrededor de 30% con AIBN (Figura 23d), y aunque en la muestra con injerto del 32% tratada con radiación el hinchamiento no alcanza cantidades como con AIBN que se presenta

en la Figura 23e); sí se llegó a un valor mayor del 100%. Esto puede ser un indicativo de la cantidad injertada de cada monómero, esto significa que, hay un número más grande de cadenas del ácido poliacrílico.

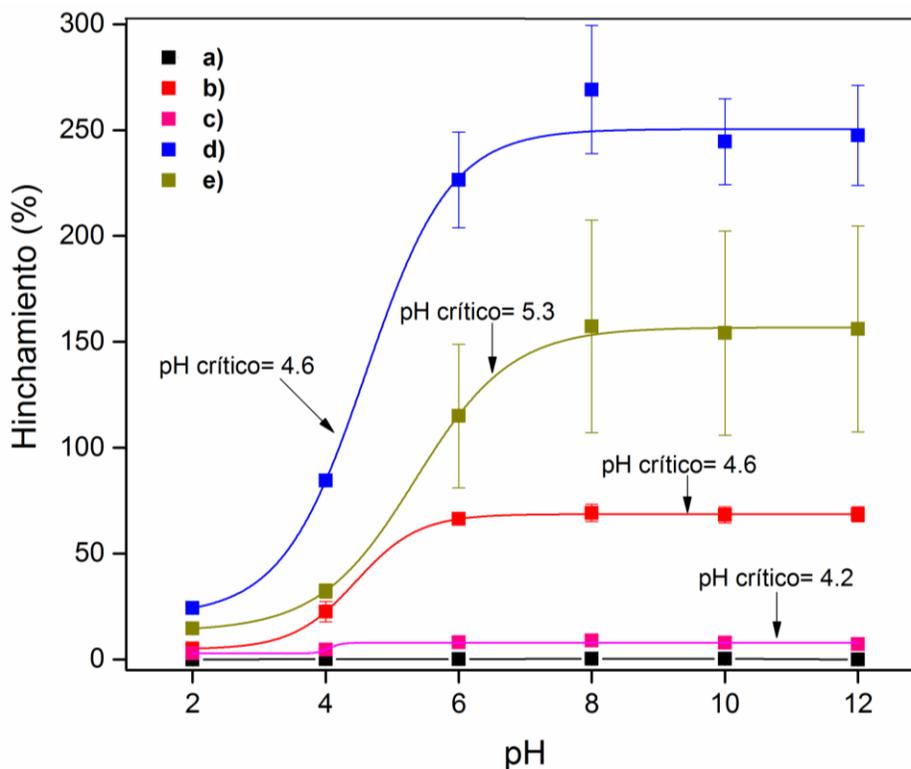


Figura 23. Determinación del pH crítico por hinchamiento en buffers de fosfatos. a) SR, b) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{12%} AIBN, c) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{14%} radiación, d) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{32%} AIBN y e) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{32%} radiación.

Por otra parte, en todas las muestras analizadas el valor pH crítico determinado es cercano entre sí y muy parecido al pK_a reportado para este polímero de 4.6 (Bastakoti et al., 2015). Debajo de este valor a pH menores a 4 los grupos carboxílicos de las cadenas del polímero de ácido acrílico se encuentran protonadas y contraídas. Es por esto que en la Figura 23 en todas las curvas se observa que el hinchamiento es bajo, pero, al incrementar el valor del pH el comportamiento de las muestras es distinto y se refleja en las curvas, ya que hay un incremento en el porcentaje de hinchamiento. Esto se debe a que el grupo carboxilo adquiere una carga electrostática negativa e interacciona con los iones presentes del buffer, generando gran repulsión entre las cadenas. El punto de inflexión entre estos comportamientos es el pH crítico. La Figura 23a) siendo la

silicona testigo no presenta hinchamiento, mientras que en las Figuras 23b y c) que son las muestras con menor injerto por AIBN y radiación muestran un valor de pH crítico de 4.6 y 4.2.

En el caso de la muestra SR-*g*-(NIPAAm/AAC)_{32%} por radiación gamma (Figura 23e), hay un ligero desplazamiento del pH crítico hacia valores superiores. Esto puede ser resultado de las interacciones con los grupos igualmente presentes en la película, que, en este caso son de la N-isopropilacrilamida. Se ha reportado que en macromoléculas el valor del pK_a puede ser distinto al del homopolímero en sí. Esto se debe a interacciones entre grupos vecinos ionizables, electrostáticas, efectos de solvatación entre otros (Mafé et al., 2004). Otro motivo del desplazamiento del valor del pH crítico en esta muestra puede deberse a la inestabilidad que está presentó, porque al trabajar a valores de pH superiores al pK_a obtenido, la película comenzaba a desintegrarse (ver Anexo 1).

4.3.8 Pruebas mecánicas

Las pruebas de tracción fueron hechas para 5 muestras modificadas por AIBN; SR-*g*-(NIPAAm/AAC) con un injerto promedio del 13.9 ± 1.3 % y radiación gamma SR-*g*-(NIPAAm/AAC) con un injerto promedio del 13.8 ± 1.2 %, además de las películas sin modificar, después se obtiene el promedio de todas estas y se muestran en las Figuras 24 y 25. Las condiciones a las que se llevó a cabo el experimento fueron una velocidad de cruceta de 10 mm/min y una distancia entre mordazas de 20 mm.

El primer resultado es la disminución del porcentaje de deformación y del esfuerzo aplicado en las películas. Al comparar ambas gráficas, se puede notar que la silicona sin modificar tiene un mayor porcentaje de deformación, aproximadamente del 500%, así como una mayor capacidad de soportar esfuerzos mayores antes de llegar al punto de quiebre, alcanzando valores de 8 MPa, respectivamente, lo que se observa en la Figura 25.

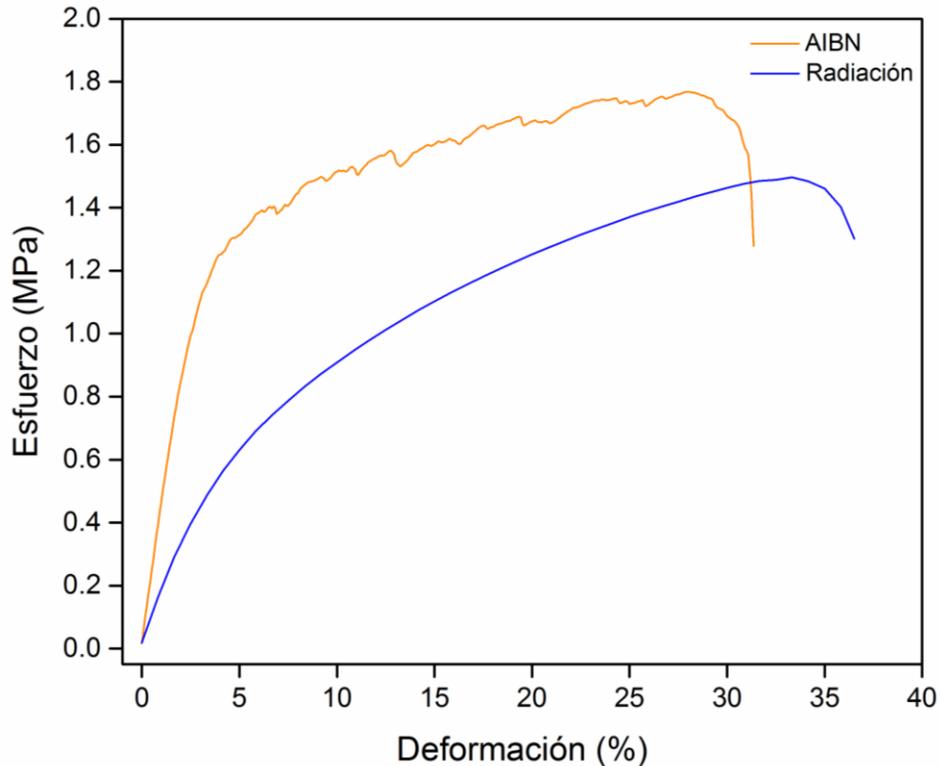


Figura 24. Gráfico de deformación de las muestras SR-g-(NIPAAm/AAC) modificadas por AIBN y radiación.

Lo contrario se aprecia en las películas modificadas, en donde se tienen porcentajes de deformación de alrededor de 35% y esfuerzos entre 1.5 y 1.8 MPa. Si bien, las películas modificadas por radiación gamma tienen valores de esfuerzo menores que aquellas modificadas con AIBN, estas presentan un valor de deformación más alto. Esto concuerda con lo reportado en la síntesis de los materiales, en los apartados 4.1, donde se explicó que las muestras obtenidas por el método físico resultaban ser más manejables respecto a las modificadas por método químico, a pesar de tener injertos similares.

En la curva de tensión-deformación de las películas sintetizadas por AIBN (Figura 24), presenta ciertas variaciones que no se observan en la curva de las películas obtenidas por medio de radiación gamma. Este hecho puede explicarse por efecto del tipo de injerto que se tiene en cada una de estas muestras. Anteriormente, se había mencionado que el injerto es principalmente en superficie cuando se utiliza el iniciador químico (AIBN) e injerto en masa cuando se utiliza la radiación gamma

como iniciador. Entonces la variación que se aprecia es debido al injerto; inicialmente el injerto en la superficie de la muestra va provocando pequeñas fisuras en toda la parte exterior de la película, sin embargo, la muestra conserva cierta elasticidad gracias a la silicona y por ello muestra un porcentaje de deformación mayor al 30 %.

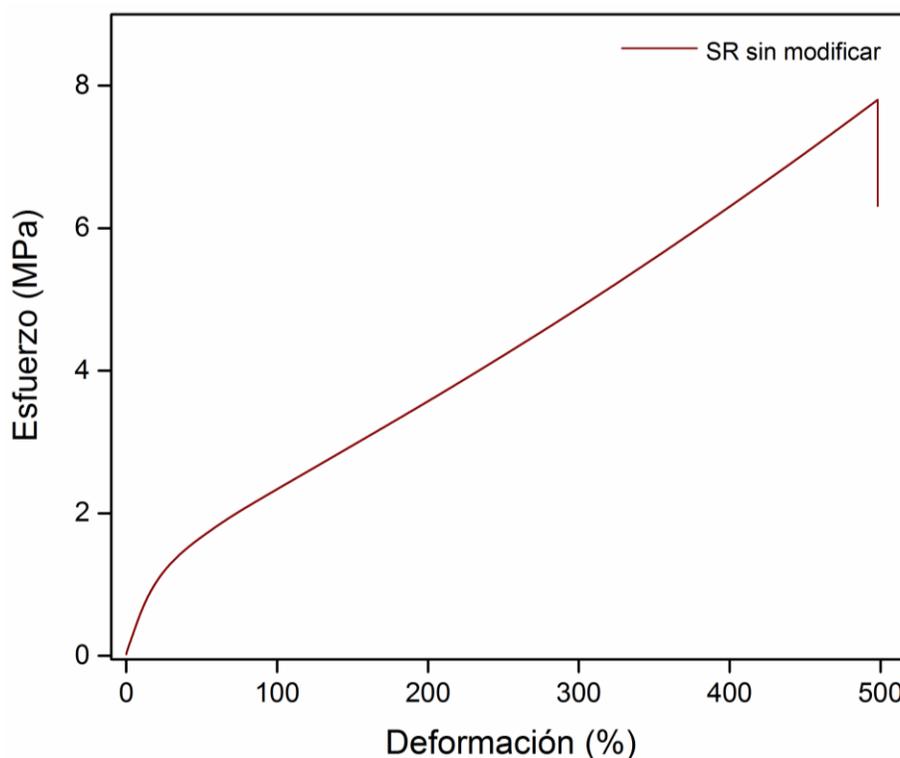


Figura 25. Grafico de deformación de Silicona (SR) sin modificar.

Los valores de módulo de Young obtenidos para cada una de las muestras analizadas se muestran en la Tabla 8, como se puede observar, el mayor valor se obtuvo para las películas con AIBN, lo que habla de una alta resistencia a la ruptura, pero es muy poco deformable, es decir, es un material más rígido, lo que concuerda con lo visto en la Figura 24 y lo descrito en la síntesis de estas. El módulo de Young para las películas modificadas por radiación es de 11.7 ± 1.4 MPa, siendo este más bajo respecto a las de AIBN, pero más alto que la silicona. Con este valor se reafirma que estas películas tienen una deformación mayor, pero menor resistencia a la ruptura. Finalmente, el valor para la silicona sin

ninguna modificación es pequeño, lo cual, se refiere a un material con una alta resistencia a la ruptura y una alta capacidad de deformación.

Tabla 8. Valores obtenidos de las pruebas de tracción de las películas de SR sin modificar y SR-g-(NIPAAm/AAC) por AIBN y radiación.

Muestra	Fuerza de tensión (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
Radiación	1.6 ± 0.2	47.7 ± 13.3	11.7 ± 1.4
AIBN	1.8 ± 0.1	31.6 ± 12.0	26.2 ± 1.8
Sin modificar	8.9 ± 0.8	507.7 ± 46.9	6.2 ± 0.4

En la Tabla 8 se muestra un resumen de todos los datos obtenidos a partir del ensayo de tracción para las muestras injertadas por ambos métodos y la silicona sin ninguna modificación como referencia. Si bien, los valores de fuerza de tensión y porcentaje de elongación son mucho menores a los que presenta la silicona, esto es un indicio de que el injerto binario llevado a cabo en este proyecto otorga cierta rigidez al material de partida.

4.4 Síntesis y carga de partículas de plata

Al preparar las disoluciones con la sal de plata se eligieron concentraciones de 1,000 y 10,000 ppm, ya que en reportes previos se reporta que con estas cantidades se obtienen buenos resultados para la síntesis, y posteriormente, para la inhibición de bacterias como *E. coli* y *S. aureus*. De igual forma, resulta ser una síntesis sencilla y ecoamigable, ya que no es necesario el uso de algún agente reductor o estabilizante y además, la reacción se lleva a cabo en agua (López-Saucedo et al., 2019).

La reacción inicia con la disociación de la sal de plata en el agua, dando cationes de Ag^+ , después ocurre un proceso de complejación con los átomos de nitrógeno y/o oxígeno de los grupos amida y carbonilo presentes en los injertos realizados en las películas de silicona (Siddiqui et al., 2016). Luego, estos al entrar en contacto con la luz solar dan paso a la formación de nanopartículas de Ag^{1+} o Ag^0

en toda la muestra injertada (López-Saucedo et al., 2018), como se ha reportado. Estas partículas se mantienen en las películas por medio de interacciones entre las cadenas del polímero injertado y ellas mismas. Esto se puede observar en la Figura 26.

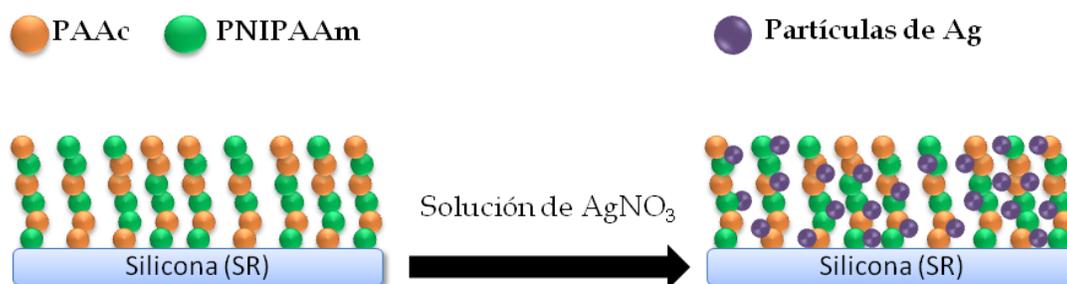


Figura 26. Representación de la deposición de las partículas de plata en la película de SR-g-(NIPAAm/AAC).

La primera evidencia de la obtención de las partículas de plata en las películas de SR-g-(NIPAAm/AAC) es el cambio de coloración en ellas, como se observa en las Figuras 27 y 28. Al término de la reacción y una vez secas, el color de estas resulta muy evidente entre la película sin tratamiento con las partículas y las que ya las contienen. Para lograr asegurar este hecho, se realizaron algunas técnicas de caracterización sobre ellas que en seguida se presentan.

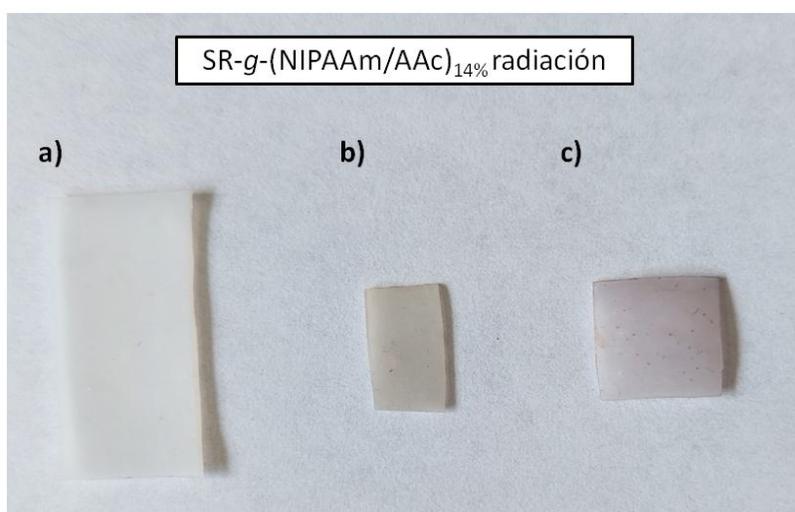


Figura 27. Fotografías a) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{14%}, b) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{14%}/Ag 1,000 ppm y c) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{14%}/Ag 10,000 ppm.

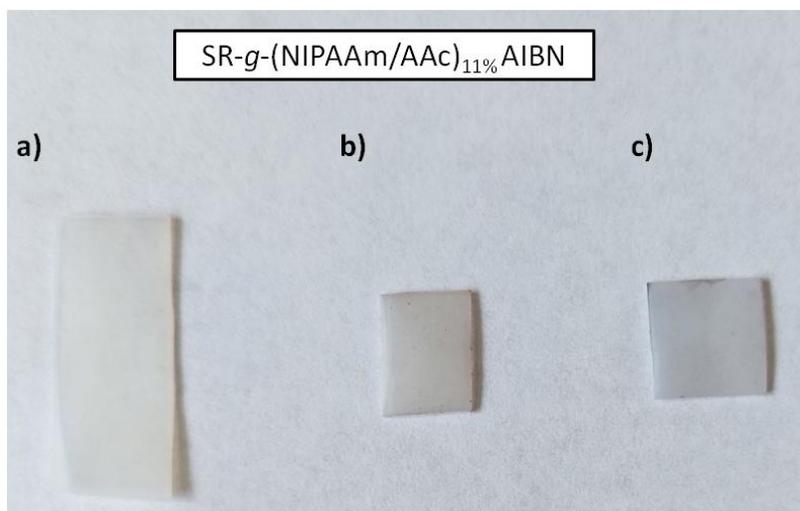


Figura 28. Fotografías a) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{11%}, b) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{11%}/Ag 1,000 ppm y c) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{11%}/Ag 10,000 ppm.

Aunque en las películas modificadas por método químico y físico es posible llevar a cabo la síntesis y carga de partículas de plata, el cambio de coloración es más notorio en las obtenidas por radiación gamma, lo que podría ser un indicativo de una carga más efectiva en estas.

En la Figura 29 y 30 se muestran los espectros de UV-Vis de sólidos para las películas SR-g-(NIPAAm/AAC)_{14%} por radiación gamma y SR-g-(NIPAAm/AAC)_{11%} por AIBN. Como se puede observar en la Figura 28, se muestran el espectro de la película sin partículas de plata que no presenta ninguna absorbancia significativa. Sin embargo, los espectros de las películas con partículas de plata a concentraciones de 1,000 y 10,000 ppm muestran un máximo de absorbancia en 369 y 360 nm, respectivamente. En ambos casos este máximo no se aprecia con facilidad, esto puede deberse a que la concentración de las partículas de plata en la película es muy pequeña, pero el cambio entre la película sin partículas y las que las contienen es evidente.

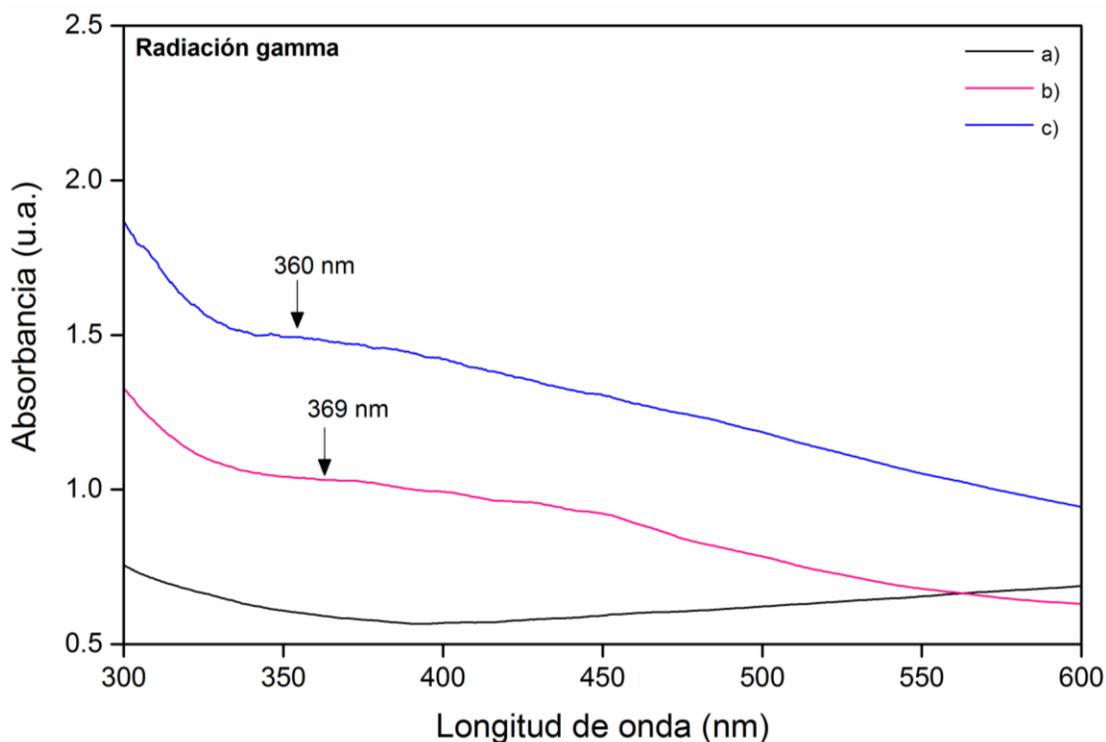


Figura 29. Espectros de UV-vis a) SR, b) SR SR-g-(NIPAAm/AAC)_{14%}/Ag 1,000 ppm y c) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{14%}/Ag 10,000 ppm.

En la Figura 30 se presentan los espectros de UV-vis de las películas que contienen partículas de plata y la película sin ellas. Ambas presentan un máximo de absorbancia en 355 y 357 nm. Está reportado que las nanopartículas de plata presentan un máximo de absorbancia UV-vis en longitudes de onda que van desde los 400 hasta los 600 nm, aproximadamente. Esto dependerá del tamaño y forma que presenten dichas partículas (Torres-Rivero et al., 2021). Aunque es sabido que la longitud de onda disminuye al disminuir el tamaño de la partícula.

En ambas Figuras (29 y 30) que corresponden a las películas modificadas por método físico y método químico respectivamente, y que, además contienen partículas de plata, la longitud de onda en donde se presenta el máximo de absorbancia presenta un importante desplazamiento hacia el azul, es decir a menores longitudes de onda, también el ensanchamiento del pico es grande y de poca intensidad. Existen algunos reportes en donde se abordan cuestiones como estas, y se concluye que el ensanchamiento de la banda característica para estos materiales, que corresponde a la resonancia del plasmón, presenta este efecto por

una disminución en el tamaño de la partícula, de acuerdo con las teorías del tamaño cuántico (Desai et al., 2012). Justamente esto, va ligado con el desplazamiento hacia menores longitudes de onda, lo que indica que muy probablemente se tengan tamaños de partículas menores de 100 nm (Anandalakshmi et al., 2016). Este hecho se reafirmaría con mayor certeza con estudios teóricos sobre el tamaño y distribución de las partículas sobre distintas superficies de polímeros, reportando que un plasmón efectivo se encuentra a los 365 nm para nanopartículas esféricas de Ag^0 y un tamaño de 20 nm (Cortijo-Campos et al., 2020).

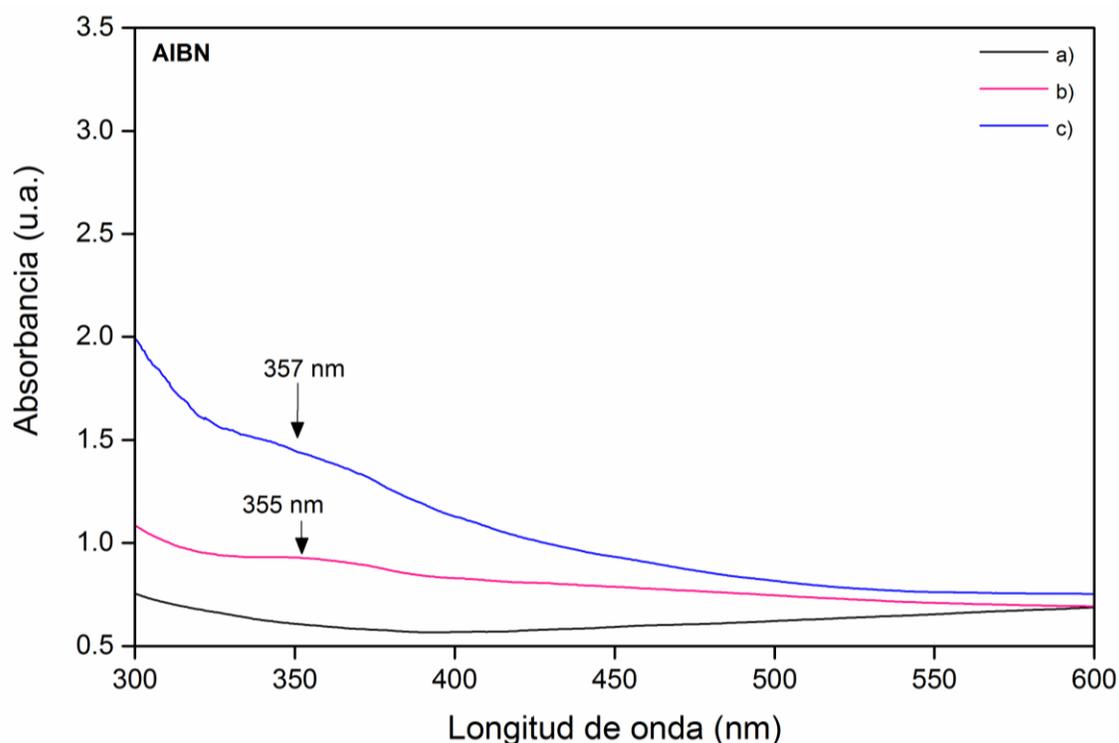


Figura 30. Espectros de UV-vis a) SR, b) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{11%}/Ag 1,000 ppm y c) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{11%}/Ag 10,000 ppm.

Adicional a la técnica de UV-vis, se realizó caracterización por espectroscopia infrarroja. Los espectros se muestran en la Figura 31 y 32, un control que sería la película sin la carga de partículas y la película ya con ellas con una concentración de 1,000 y 10,000 ppm por método físico y método químico. En los espectros de ambos métodos no es tan evidente cambio alguno en las bandas principales, debido a la baja concentración de plata a las que se trabajó. No obstante,

anteriormente se ha informado sobre la interacción entre nanopartículas metálicas y los electrones π del grupo carbonilo, este grupo también cuenta con la habilidad de ser un captador y estabilizador de agentes metálicos, en este caso las partículas de plata (Zia et al., 2016). En este sentido, en los espectros de las muestras injertadas con radiación gamma (Figura 31) se observa un ligero incremento en la intensidad de la banda del carbonilo.

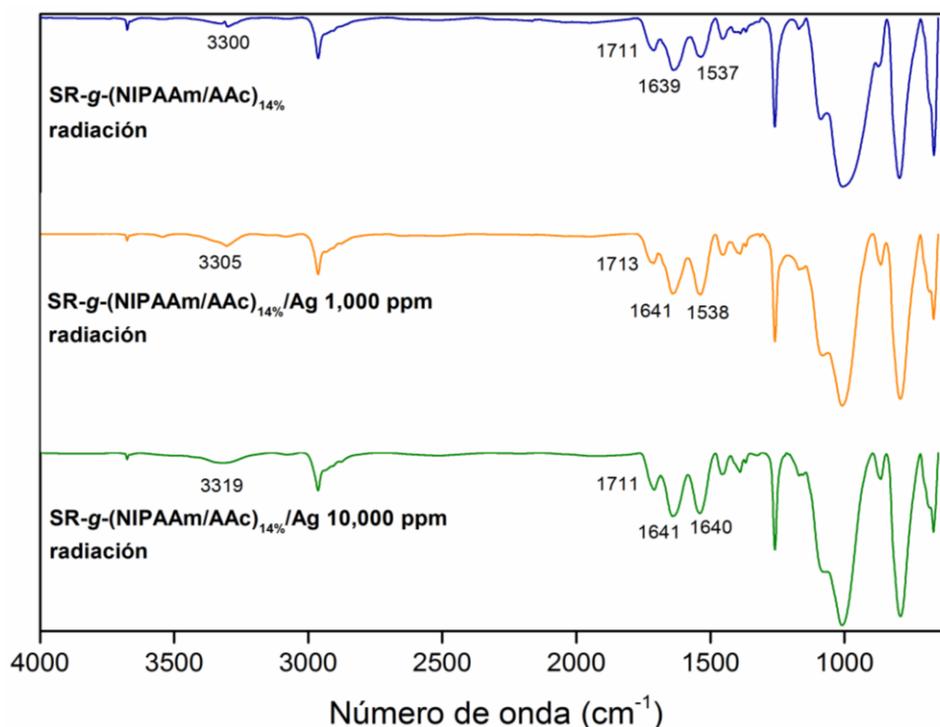


Figura 31. Espectros de infrarrojo de película injertada por radiación gamma sin y con partículas de plata a concentraciones de 1,000 y 10,000 ppm.

La banda correspondiente al carbonilo del grupo amida sí que se ve afectada en cuanto a su intensidad. Si se observan ambos espectros, está claro que la banda dicha con anterioridad se vuelve más intensa cuando se tiene la presencia de las nanopartículas de plata y este efecto se incrementa al aumentan la concentración de las partículas de plata, ya que en el espectro correspondiente a una concentración de Ag de 10,000 ppm resulta ser más evidente este incremento, incluso en lo ancho de las bandas. Lo mismo podría decirse de la banda de carbonilo del ácido carboxílico, ya que se observa un ligero incremento en su intensidad.

En la Figura 32 donde se presentan los espectros de las películas obtenidas por AIBN, se tiene un caso similar al de radiación gamma, sin embargo, a una concentración de 1,000 ppm no resulta fácil de observar un incremento en las bandas, lo que se relaciona con la poca cantidad de partículas de plata depositadas en la película y esto se confirma en la Figura 28 b), en la fotografía no se observa una coloración elevada (que es un indicativo cualitativo sobre la deposición de las partículas de plata). Un gran cambio se presenta cuando la concentración incrementa a 10,000 ppm. En este caso, existe un gran cambio en la intensidad de dichas bandas del carbonilo, tanto en el carbonilo de la amida y del ácido carboxílico. Se tienen reportes de que las propiedades ópticas que están interaccionando con superficies metálicas de tamaños nanométricos, cambian específicamente las bandas de absorción del infrarrojo, volviéndose más intensas que cuando están sin el metal (López-Lorente & Mizaikoff, 2016). Por lo tanto, el incremento de estas dos bandas confirmaría la presencia de las partículas metálicas y con tamaños dentro de la escala nanométrica.

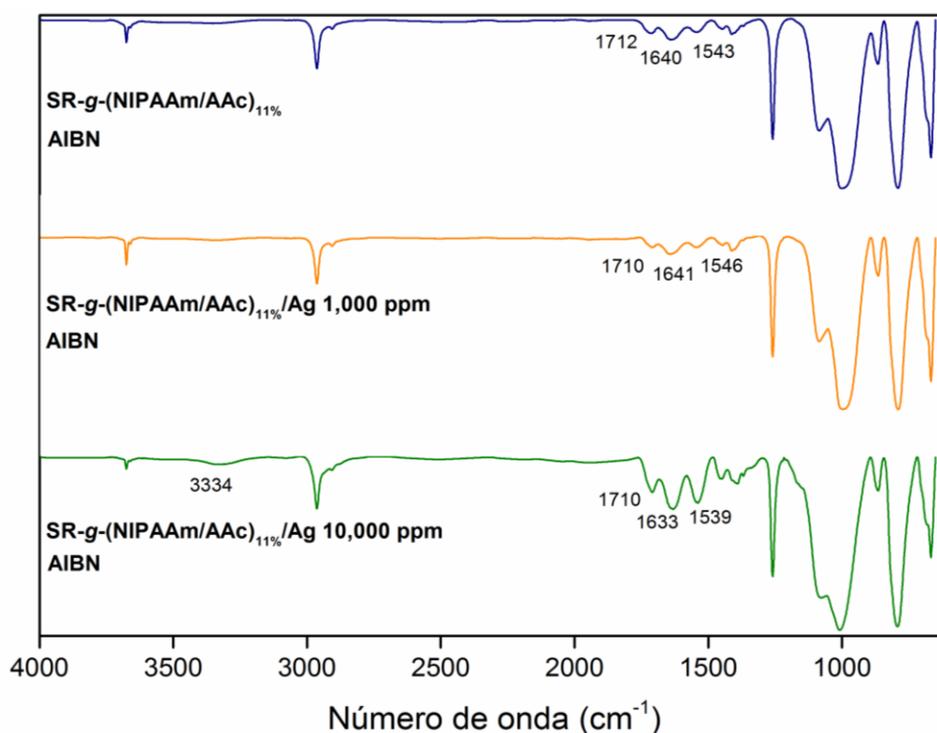


Figura 32. Espectros de infrarrojo de película injertada por AIBN sin y con partículas de plata a concentraciones de 1,000 y 10,000 ppm.

4.5 Pruebas antimicrobianas

En las pruebas de halo de inhibición, cuyos resultados se muestran en la Figura 33, se observa como primer dato, que la inhibición estuvo favorecida con las muestras sintetizadas por radiación gamma, que con AIBN. Esto puede deberse al injerto no homogéneo que se obtiene por este método, lo cual hace que la carga de las partículas de plata sea no uniforme en la superficie, y a su vez, esto se ve reflejado en halos de forma irregular (Figura 33 I) y II) para *E. coli* y *S. aureus*, respectivamente. Sin embargo, las muestras SR-g-(NIPAAm/AAc)/Ag sintetizadas por radiación gamma exhibieron halos de inhibición de hasta 11 ± 1 mm para *E. coli* y 10 ± 1 mm para *S. aureus*, estos valores se observan en la Tabla 9. Mientras que las muestras control de la película de SR-g-(NIPAAm/AAc)_{13.4%} y SR sin modificar no muestran inhibición alguna.

Previamente, se ha reportado que las partículas de Ag^0 y Ag^{1+} poseen propiedades antimicrobianas contra bacterias Gram positivo y Gram negativo, las cuales se ven favorecidas con la reducción de tamaño de 1 a 100 nm (Le Ouay & Stellacci, 2015). El mecanismo de acción de estas partículas ha sido ampliamente estudiado, por ello se han elucidado algunas posibles rutas por las cuales se afectan a las bacterias. El principal es por la generación de ROS, es decir radical hidróxi, anión superóxido, por mencionar algunos, los cuales causan daño oxidativo en las paredes celulares y esto lleva a la muerte de las bacterias. Otro de ellos, es llevado a cabo por Ag^{1+} , causando la liberación de iones K^+ de la membrana de la bacteria, bloqueando la síntesis de ATP (Kim et al., 2011).

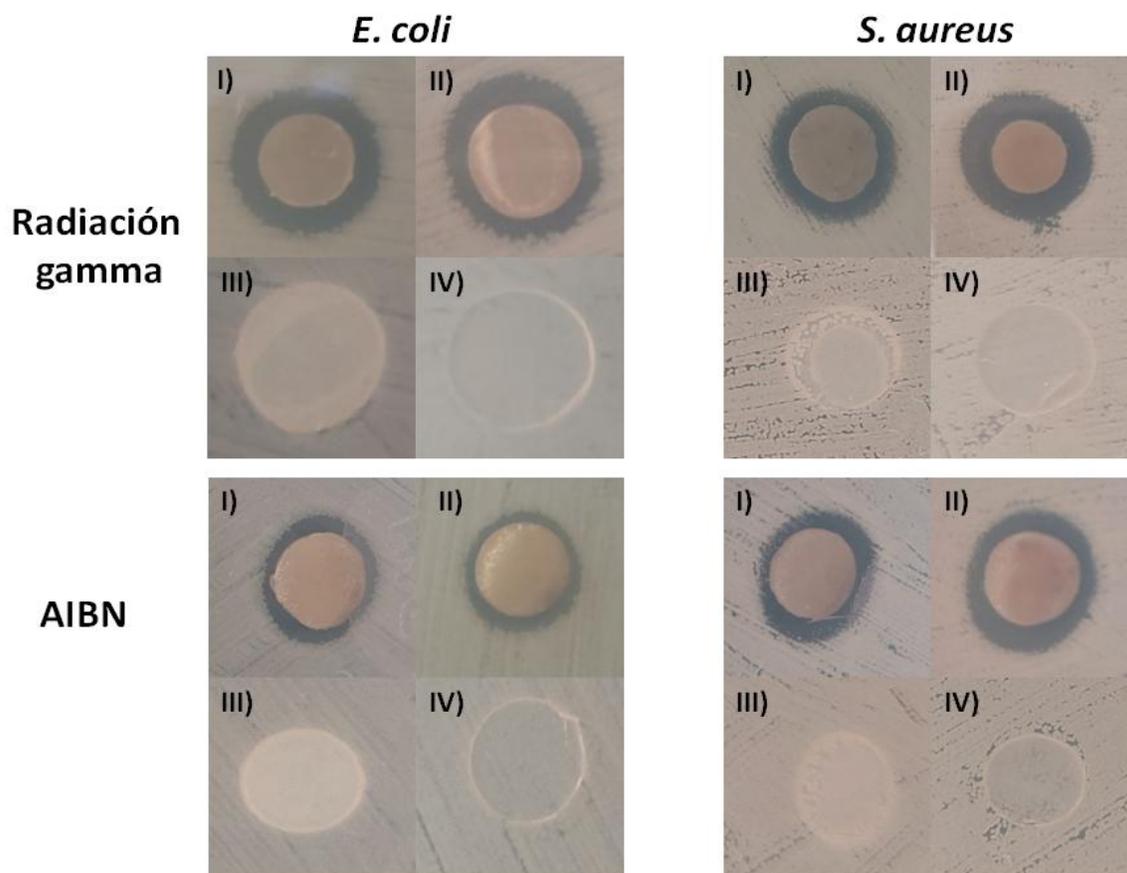


Figura 33. Pruebas de disco de Kirby-Bauer contra bacterias *E. coli* y *S. aureus*. Por medio de radiación gamma: I) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{12.8%}/Ag 1,000 ppm, II) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{12.6%}/Ag 10,000 ppm, III) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{13.4%} control y IV) SR control. Por medio de AIBN: I) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{16.2%}/Ag 1,000 ppm, II) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{15.2%}/Ag 10,000 ppm, III) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{13.4%} control y IV) SR control.

Por otra parte, una mayor inhibición se presentó para *S. aureus* que es una Gram positivo. Esto se debe que las partículas metálicas presentan una mayor sensibilidad hacia este tipo de bacterias (López-Saucedo et al., 2018), provocando un daño mayor en la pared celular bacteriana y posteriormente su muerte (Tang & Zheng, 2018). Además, una concentración de partículas de plata de 10,000 ppm resultó ser más efectiva que 1,000 ppm, respecto a los halos de inhibición.

Tabla 9. Valores de halo de inhibición para muestras de SR-g-(NIPAAm/AAC)/Ag a diferentes concentraciones contra *E. coli* y *S. aureus*

Muestra	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
	Halo de inhibición (mm)	Halo de inhibición (mm)
Radiación		
1,000 ppm	8.7 ± 1.5	9.0 ± 1.0
10,000 ppm	10.0 ± 0.0	11 ± 1.0
AIBN		
1,000 ppm	7.3 ± 0.3	9.3 ± 0.6
10,000 ppm	8.0 ± 1.0	9.7 ± 0.6

Capítulo 5. Conclusiones

- El injerto binario de AAc y NIPAAm en películas de silicona se llevó a cabo con éxito con radiación gamma y AIBN como iniciador químico, teniendo como condiciones ideales para el injerto con energía ionizante: 60 kGy, disolución acuosa 0.5 mol/L de AAc y NIPAAm, 70 °C y 3 h de reacción. Mientras que para AIBN las condiciones son: 20 mg de iniciador, disolución acuosa 0.5 mol/L de AAc y NIPAAm, 60 °C y 1 h de reacción.
- La técnica de FTIR-ATR confirmó la presencia de los polímeros PAAc y PNIPAAm en las películas de SR por la aparición de las bandas del grupo carbonilo presente en ambos polímeros a diferentes números de onda, a 1709 y 1621 cm^{-1} para el grupo ácido y amida, respectivamente.
- El injerto obtenido utilizando AIBN es superficial, mientras que el injerto por medio de radiación ionizante es en bulto. Esto se confirmó con las micrografías SEM.
- Las películas de silicona mostraron nuevas propiedades fisicoquímicas adquiridas por el injerto de los polímeros del ácido acrílico y la N-isopropilacrilamida, algunas de ellas son, un comportamiento hidrofílico, el cual se presenta en mayor proporción en las películas injertadas por AIBN. Termo y pH sensibilidad a 37 °C y 4.6 aproximadamente.
- La estabilidad térmica de la silicona se conserva aún después del injerto binario, teniendo una temperatura de descomposición en muestras de ambos métodos de alrededor de 600 °C.
- Las propiedades mecánicas de las películas modificadas cambiaron por el injerto binario de AAc y NIPAAm respecto a las de la silicona sin modificar con un módulo de Young de 11.7 ± 1.4 y 26.2 ± 1.8 MPa para las películas modificadas con radiación gamma y AIBN.
- El material SR-g-(NIPAAm/AAc) permite la síntesis y carga de partículas de plata en este por medio de una síntesis ecoamigable sin añadir reductores y usando agua como disolvente. Las diferentes técnicas empleadas para la caracterización de las partículas como: UV-vis de sólidos, FTIR-ATR, además del cambio de coloración en las películas indican la presencia de

nanopartículas esféricas de plata posiblemente. Por ello las películas modificadas podrían tener un potencial uso en el área de biomateriales.

- Las películas cargadas con partículas de plata con concentraciones de 10,000 ppm muestran una considerable inhibición de bacterias *E. coli* y *S. aureus* con halos de inhibición de 10.0 ± 0.0 y 11.0 ± 1.0 , respectivamente. Las muestras sintetizadas por el método de radiación gamma presentan una mejor inhibición respecto a las sintetizadas por el método químico usando AIBN como iniciador.

Capítulo 6. Referencias

1. Abuwatfa, W. H., Awad, N. S., Pitt, W. G., & Hussein, G. A. (2022). Thermosensitive Polymers and Thermo-Responsive Liposomal Drug Delivery Systems. *Polymers*, 14(5), 925. <https://doi.org/10.3390/polym14050925>
2. Agrawal, G., Negi, Y. S., Pradhan, S., Dash, M., & Samal, S. K. (2017). Wettability and contact angle of polymeric biomaterials. In M. Cristina Tanzi & S. Farè (Eds.), *Characterization of Polymeric Biomaterials* (pp. 57–81). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100737-2.00003-0>
3. Alvarez-Lorenzo, C., Bucio, E., Burillo, G., & Concheiro, A. (2010). Medical devices modified at the surface by γ -ray grafting for drug loading and delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 7(2), 173–185. <https://doi.org/10.1517/17425240903483174>
4. Anandalakshmi, K., Venugobal, J., & Ramasamy, V. (2016). Characterization of silver nanoparticles by green synthesis method using *Pedaliium murex* leaf extract and their antibacterial activity. *Applied Nanoscience*, 6(3), 399–408. <https://doi.org/10.1007/s13204-015-0449-z>
5. Annunziata, M. F. L. (2012). Radiation Physics and Radionuclide Decay. In *Handbook of Radioactivity Analysis* (Third Edit). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384873-4.00001-3>
6. Ansari, M. J., Rajendran, R. R., Mohanto, S., Agarwal, U., Panda, K., Dhotre, K., Manne, R., Deepak, A., Zafar, A., Yasir, M., & Pramanik, S. (2022). Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Hydrogels for Biomedical Applications: A Review of the State-of-the-Art. *Gels*, 8(7), 454. <https://doi.org/10.3390/gels8070454>
7. Arenas, E., Bucio, E., Burillo, G., & Lopez, G. P. (2007). Radiation grafting of N-isopropylacrylamide onto poly(vinyl chloride) tubes by gamma irradiation. *Polymer Bulletin*, 58(2), 401–409. <https://doi.org/10.1007/s00289-006-0672-6>
8. Ashfaq, A., Clochard, M. C., Coqueret, X., Dispenza, C., Driscoll, M. S., Ulański, P., & Al-Sheikhly, M. (2020). Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation. *Polymers*, 12(12), 1–67. <https://doi.org/10.3390/polym12122877>
9. Bagheri, A. R., Abdouss, M., & Shoushtari, A. M. (2009). Characterization and modification of commercial acrylic fibers grafted with acrylic acid. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 40(11), 842–847. <https://doi.org/10.1002/mawe.200900523>
10. Bastakoti, B. P., Guragain, S., Nakashima, K., & Yamauchi, Y. (2015). Stimuli-Induced Core-Corona Inversion of Micelle of Poly (acrylic acid)-block-Poly(N-isopropylacrylamide) and Its Application in Drug Delivery. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216(3), 287–291. <https://doi.org/10.1002/macp.201400440>
11. Beyli, P. T., Doğan, M., Gündüz, Z., Alkan, M., & Turhan, Y. (2018). Synthesis, Characterization and Their Antimicrobial Activities of Boron Oxide/Poly(Acrylic Acid) Nanocomposites: Thermal and Antimicrobial Properties. *Advances in Materials Science*, 18(1), 28–36. <https://doi.org/10.1515/adms-2017-0025>
12. Bokobza, L. (2018). Spectroscopic Techniques for the Characterization of Polymer Nanocomposites: A Review. *Polymers*, 10(1), 1–21. <https://doi.org/10.3390/polym10010007>
13. Cabana, S., Lecona-Vargas, C. S., Meléndez-Ortiz, H. I., Contreras-García, A., Barbosa, S., Taboada, P., Magariños, B., Bucio, E., Concheiro, A., & Alvarez-Lorenzo, C. (2017). Silicone rubber films functionalized with poly(acrylic acid) nanobrushes for immobilization of gold nanoparticles and photothermal therapy. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 42, 245–254.

<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.04.006>

14. Carey, F. A. (2006a). *Química orgánica* (Sexta edic).
15. Carey, F. A. (2006b). *Química Orgánica* (Sexta). McGraw-Hill Interamericana.
16. Carreher, C. E. (2013). *Introduction to POLYMER CHEMISTRY* (Tercera).
17. Chapiro, A. (1977). Radiation induced grafting. *Radiation Physics and Chemistry*, 9(1–3), 55–67. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(77\)90072-3](https://doi.org/10.1016/0146-5724(77)90072-3)
18. Christenson, J. C., Korgenski, E. K., & Relich, R. F. (2018). Laboratory Diagnosis of Infection Due to Bacteria, Fungi, Parasites, and Rickettsiae. In *Principles and Practice of Pediatric Infectious Diseases* (Fifth Edit). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-40181-4.00286-3>
19. Cortijo-Campos, S., Ramírez-Jiménez, R., Climent-Pascual, E., Aguilar-Pujol, M., Jiménez-Villacorta, F., Martínez, L., Jiménez-Riobóo, R., Prieto, C., & de Andrés, A. (2020). Raman amplification in the ultra-small limit of Ag nanoparticles on SiO₂ and graphene: Size and inter-particle distance effects. *Materials and Design*, 192, 108702. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108702>
20. Deriabin, K. V., Dobrynin, M. V., & Islamova, R. M. (2020). A metal-free radical technique for cross-linking of polymethylhydrosiloxane or polymethylvinylsiloxane using AIBN. *Dalton Transactions*, 49(26), 8855–8858. <https://doi.org/10.1039/d0dt01061h>
21. Desai, R., Mankad, V., Gupta, S. K., & Jha, P. K. (2012). Size Distribution of Silver Nanoparticles: UV-visible Spectroscopic Assessment. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 4(1), 30–34. <https://doi.org/10.1166/nnl.2012.1278>
22. Desrousseaux, C., Sautou, V., Descamps, S., & Traoré, O. (2013). Modification of the surfaces of medical devices to prevent microbial adhesion and biofilm formation. *Journal of Hospital Infection*, 85(2), 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2013.06.015>
23. Duarte Peña, L. (2019). *Modificación de catéteres de poli (cloruro de vinilo) con polímeros termo y pH sensibles para potenciales aplicaciones en liberación controlada de fármacos*. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
24. Ebara, M., Hoffman, J. M., Stayton, P. S., & Hoffman, A. S. (2007). Surface modification of microfluidic channels by UV-mediated graft polymerization of non-fouling and “smart” polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(8–9), 1409–1413. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.02.072>
25. Esquivel-Lozano, Y. A., López-Saucedo, F., & Bucio, E. (2022). Zinc oxide enhancing hydrophilicity to [polytetrafluoroethylene-graft-poly(methyl methacrylate)]-graft-poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate) films. *Radiation Physics and Chemistry*, 190(January 2021), 109813. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109813>
26. Flores-Rojas, G. G., & Bucio, E. (2016). Radiation-grafting of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and glycidyl methacrylate (GMA) onto silicone rubber. *Radiation Physics and Chemistry*, 127, 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.05.015>
27. Flores-Rojas, G. G., López-Saucedo, F., Bucio, E., & Isoshima, T. (2017). Covalent immobilization of lysozyme in silicone rubber modified by easy chemical grafting. *MRS Communications*, 7(4), 904–912. <https://doi.org/10.1557/mrc.2017.115>
28. Förster, H. (2004). UV/VIS Spectroscopy. In *Characterization I. Molecular Sieves – Science and Technology* (Vol. 4, Issue 1, pp. 337–426). Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)80039-n](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)80039-n)
29. Gad, S. E. (2014). Polymers. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, 3, 1045–1050. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00912-X>
30. Hansson, S., Trouillet, V., Tischer, T., Goldmann, A. S., Carlmark, A., Barner-

- Kowollik, C., & Malmström, E. (2013). Grafting Efficiency of Synthetic Polymers onto Biomaterials: A Comparative Study of Grafting- from versus Grafting- to. *Biomacromolecules*, *14*(1), 64–74. <https://doi.org/10.1021/bm3013132>
31. He, D., Jones, A. M., Garg, S., Pham, A. N., & Waite, T. D. (2011). Silver Nanoparticle-Reactive Oxygen Species Interactions: Application of a Charging-Discharging Model. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(13), 5461–5468. <https://doi.org/10.1021/jp111275a>
 32. Helmlinger, J., Sengstock, C., Groß-Heitfeld, C., Mayer, C., Schildhauer, T. A., Köller, M., & Epple, M. (2016). Silver nanoparticles with different size and shape: Equal cytotoxicity, but different antibacterial effects. *RSC Advances*, *6*(22), 18490–18501. <https://doi.org/10.1039/c5ra27836h>
 33. Hu, S., & Brittain, W. J. (2005). Surface grafting on polymer surface using physisorbed free radical initiators. *Macromolecules*, *38*(15), 6592–6597. <https://doi.org/10.1021/ma0479060>
 34. Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. A. (2018). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, *13*(7), 1521–1538. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>
 35. Ikram, S., Kumari, M., & Gupta, B. (2011). Thermosensitive membranes by radiation-induced graft polymerization of N-isopropyl acrylamide/acrylic acid on polypropylene nonwoven fabric. *Radiation Physics and Chemistry*, *80*(1), 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.08.013>
 36. Kalirajan, C., Dukle, A., Nathanael, A. J., Oh, T. H., & Manivasagam, G. (2021). A Critical Review on Polymeric Biomaterials for Biomedical Applications. *Polymers*, *13*(17), 1–27. <https://doi.org/10.3390/polym13173015>
 37. Kim, S.-H., Lee, H.-S., Ryu, D.-S., Choi, S.-J., & Lee, D.-S. (2011). Antibacterial Activity of Silver-nanoparticles Against Staphylococcus aureus and Escherichia coli. *Korean Journal of Microbiology and Biotechnology*, *39*(1), 77–85.
 38. Koltzenburg, S., Maskos, M., & Nuyken, O. (2017). *Polymer Chemistry* (1st ed.). Springer Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49279-6>
 39. Kumar, S. S. D., Rajendran, N. K., Hourel, N. N., & Abrahamse, H. (2018). Recent advances on silver nanoparticle and biopolymer-based biomaterials for wound healing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *115*, 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.003>
 40. Larkin, P. (2011). Origin of Group Frequencies. In P. Larkin (Ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy* (pp. 63–72). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386984-5.10005-9>
 41. Le Ouay, B., & Stellacci, F. (2015). Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight. *Nano Today*, *10*(3), 339–354. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.002>
 42. Li, Y. J., Wu, K., Li, Y., Zhang, Y., Liu, J. J., & Wang, X. Z. (2018). Solubility in Different Solvents, Crystal Polymorph and Morphology, and Optimization of Crystallization Process of AIBN. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *63*(1), 27–38. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00538>
 43. Liu, X., Chen, J. Le, Yang, W. Y., Qian, Y. C., Pan, J. Y., Zhu, C. N., Liu, L., Ou, W. Bin, Zhao, H. X., & Zhang, D. P. (2021). Biosynthesis of silver nanoparticles with antimicrobial and anticancer properties using two novel yeasts. *Scientific Reports*, *11*(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95262-6>
 44. López-Lorente, Á. I., & Mizaihoff, B. (2016). Recent advances on the characterization of nanoparticles using infrared spectroscopy. *Trends in Analytical Chemistry*, *84*, 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.01.012>
 45. López-Saucedo, F., Flores-Rojas, G. G., López-Saucedo, J., Magariños, B.,

- Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., & Bucio, E. (2018). Antimicrobial silver-loaded polypropylene sutures modified by radiation-grafting. *European Polymer Journal*, *100*(October 2017), 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.02.005>
46. López-Saucedo, F., Flores-Rojas, G. G., Magariños, B., Concheiro, A., Alvarez-Lorenzo, C., & Bucio, E. (2019). Radiation grafting of poly(methyl methacrylate) and poly(vinylimidazole) onto polytetrafluoroethylene films and silver immobilization for antimicrobial performance. *Applied Surface Science*, *473*(December 2018), 951–959. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.229>
47. Mafé, S., García-Morales, V., & Ramírez, P. (2004). Estimation of pKa shifts in weak polyacids using a simple molecular model: effects of strong polybases, hydrogen bonding and divalent counterion binding. *Chemical Physics*, *296*(1), 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2003.09.033>
48. Mane, S., Ponrathnam, S., & Chavan, N. (2015). Effect of Chemical Crosslinking on Properties of Polymer Microbeads: A Review. *Canadian Chemical Transactions*, *3*(4), 473–485. <https://doi.org/10.13179/canchemtrans.2015.03.04.0245>
49. Matanović, M. R., Kristl, J., & Grabnar, P. A. (2014). Thermoresponsive polymers: Insights into decisive hydrogel characteristics, mechanisms of gelation, and promising biomedical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, *472*(1–2), 262–275. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.06.029>
50. Moad, G. (2019). A Critical Assessment of the Kinetics and Mechanism of Initiation of Radical Polymerization with Commercially Available Dialkyldiazene Initiators. *Progress in Polymer Science*, *88*, 130–188. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.08.003>
51. Moura, E., Somessari, E. S. R., Silveira, C. G., Paes, H. A., Souza, C. A., Fernandes, W., Manzoli, J. E., & Geraldo, A. B. C. (2011). Influence of physical parameters on mutual polymer grafting by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, *80*(2), 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.07.029>
52. Na, J., Kim, G., Kang, S. H., Kim, S. J., & Lee, S. (2021). Deep learning-based discriminative refocusing of scanning electron microscopy images for materials science. *Acta Materialia*, *214*, 116987. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116987>
53. Navarrete, M., & Cabrera, L. (1993). *Introducción al estudio de los radioisotopos* (Segunda ed). Porcia Editores, S.A. de C. V.
54. Ng, H. M., Saidi, N. M., Omar, F. S., Ramesh, K., Ramesh, S., & Bashir, S. (2018). Thermogravimetric Analysis of Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, *13*, 1–29. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst667>
55. Ofridam, F., Tarhini, M., Lebaz, N., Gagnière, É., Mangin, D., & Elaissari, A. (2021). pH-sensitive polymers: Classification and some fine potential applications. *Polymers for Advanced Technologies*, *32*(4), 1455–1484. <https://doi.org/10.1002/pat.5230>
56. Ominami, Y., Hisada, A., Ichikawa, K., & Nakabayashi, M. (2022). *Hitachi Inspire the Next*. Healthcare Applications for Tabletop Scanning Electron Microscopes: Microstructural Analysis beyond the Resolution of Optical Microscopes in Tissue and Bacterial Testing. https://www.hitachi.com/rev/archive/2022/r2022_04/04a04/index.html?WT.mc_id=ksearch
57. Ortega, A., Sánchez, A., & Burillo, G. (2021). Binary Graft of Poly(N-vinylcaprolactam) and Poly(acrylic acid) onto Chitosan Hydrogels Using Ionizing Radiation for the Retention and Controlled Release of Therapeutic Compounds. *Polymers*, *13*(16), 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym13162641>

58. Palacios, O., Aliev, R., & Burillo, G. (2003). Radiation Graft Copolymerization of Acrylic Acid and N-Isopropylacrylamide from binary mixtures onto Polytetrafluoroethylene. *Polymer Bulletin*, 51(3), 191–197. <https://doi.org/10.1007/s00289-003-0213-5>
59. Palsule, A. S., Clarson, S. J., & Widenhouse, C. W. (2008). Gamma Irradiation of Silicones. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 18(2), 207–221. <https://doi.org/10.1007/s10904-008-9205-0>
60. Park, J., & Lakes, R. S. (2007). 1.1 Definition of Biomaterials. In *Biomaterials: An introduction: Third edition*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-37880-0>
61. Pasparakis, G., & Tsitsilianis, C. (2020). LCST polymers: Thermoresponsive nanostructured assemblies towards bioapplications. *Polymer*, 211(October), 123146. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123146>
62. Pino-Ramos, V. H., Ramos-Ballesteros, A., López-Saucedo, F., López-Barriguete, J. E., Varca, G. H. C., & Bucio, E. (2016). Radiation Grafting for the Functionalization and Development of Smart Polymeric Materials. *Topics in Current Chemistry*, 374(5), 67–94. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0063-x>
63. Qiu, H., Si, Z., Luo, Y., Feng, P., Wu, X., Hou, W., Zhu, Y., Chan-Park, M. B., Xu, L., & Huang, D. (2020). The Mechanisms and the Applications of Antibacterial Polymers in Surface Modification on Medical Devices. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8(November), 1–16. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00910>
64. Rao, N. S. (2017). The Mechanical Properties of Solid Polymers. In *Basic Polymer Engineering Data* (pp. 1–24). Hanser. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/17/1/302>
65. Santillán-Gonzalez, B., Duarte-Peña, L., & Bucio, E. (2023). Binary Graft of Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl pyrrolidone) onto PDMS Films for Load and Release of Ciprofloxacin. *Polymers*, 15(2), 302. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym15020302>
66. Schulze, A., Maitz, M. F., Zimmermann, R., Marquardt, B., Fischer, M., Werner, C., Went, M., & Thomas, I. (2013). Permanent surface modification by electron-beam-induced grafting of hydrophilic polymers to PVDF membranes. *RSC Advances*, 3(44), 22518–22526. <https://doi.org/10.1039/c3ra43659d>
67. Shieh, Y. T., Lin, P. Y., Chen, T., & Kuo, S. W. (2016). Temperature-, pH- and CO₂-sensitive poly(N-isopropylacryl amide-co-acrylic acid) copolymers with high glass transition temperatures. *Polymers*, 8(12), 434. <https://doi.org/10.3390/polym8120434>
68. Shrivastava, A. (2018). Polymerization. In A. Shrivastava (Ed.), *Introduction to Plastics Engineering* (pp. 17–48). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00002-2>
69. Siddiqui, M. N., Redhwi, H. H., Tsagkalias, I., Softas, C., Ioannidou, M. D., & Achilias, D. S. (2016). Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/silver hydrogel nanocomposites prepared via in situ radical polymerization. *Thermochimica Acta*, 643, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.09.017>
70. Sienkiewicz, A., Krasucka, P., Charnas, B., Stefaniak, W., & Goworek, J. (2017). Swelling effects in cross-linked polymers by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130(1), 85–93. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6131-9>
71. Spinks, J. W., & Woods, R. J. (1990). *An Introduction to Radiation Chemistry* (Third Edit). John Wiley & Sons, Inc.
72. Sun, W., Liu, W., Wu, Z., & Chen, H. (2020). Chemical Surface Modification of Polymeric Biomaterials for Biomedical Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 41(8), 1–26. <https://doi.org/10.1002/marc.201900430>

73. Swain, S. K., & Prusty, K. (2018). Biomedical applications of acrylic-based nanohydrogels. *Journal of Materials Science*, 53(4), 2303–2325. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1726-x>
74. Tang, S., & Zheng, J. (2018). Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: Structural Effects. *Advanced Healthcare Materials*, 7(13), 1–10. <https://doi.org/10.1002/adhm.201701503>
75. Torres-Rivero, K., Bastos-Arrieta, J., Fiol, N., & Florido, A. (2021). Metal and metal oxide nanoparticles: An integrated perspective of the green synthesis methods by natural products and waste valorization: applications and challenges. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (1st ed., Vol. 94). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.12.001>
76. Tung, N. T., Duc, N. T., Thu Ha, P. T., Van Khoi, N., & Son, N. T. (2022). Graft polymerization of lauryl methacrylate onto bamboo fiber—A potential material for oil spills. *Polymers and Polymer Composites*, 30, 1–7. <https://doi.org/10.1177/09673911221093160>
77. Van Krevelen, D. W., & Te Nijenhuis, K. (2009). Product Properties (I): Mechanical Behaviour and Failure. In D. W. Van Krevelen & K. Te Nijenhuis (Eds.), *Properties of Polymers* (Fourth, Issue I, pp. 819–845). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-054819-7.00025-x>
78. Velazco-Medel, M. A., Camacho-Cruz, L. A., Magaña, H., Palomino, K., & Bucio, E. (2021). Simultaneous Grafting Polymerization of Acrylic Acid and Silver Aggregates Formation by Direct Reduction Using γ Radiation onto Silicone Surface and Their Antimicrobial Activity and Biocompatibility. *Molecules*, 26(10), 2859. <https://doi.org/10.3390/molecules26102859>
79. Venkatachalam, S. (2016). Ultraviolet and visible spectroscopy studies of nanofillers and their polymer nanocomposites. In S. Thomas, R. Didier, & D. Ponnammma (Eds.), *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites* (pp. 130–157). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-40183-8.00006-9>
80. Wagner, J. R., Mount, E. M., & Giles, H. F. (2014). Polymer Overview and Definitions. In J. R. Wagner, E. M. Mount, & H. F. Giles (Eds.), *Extrusion* (Second Ed, pp. 209–224). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4377-3481-2.00018-1>
81. Wagner, M. (2018). Thermogravimetric Analysis. In M. Wagner (Ed.), *Thermal Analysis in Practice* (Vol. 6, Issue 1, pp. 162–186). <https://doi.org/10.3139/9781569906446.010>
82. Wang, S., Wang, Z., Li, J., Li, L., & Hu, W. (2020). Surface-grafting polymers: from chemistry to organic electronics. *Materials Chemistry Frontiers*, 4(3), 692–714. <https://doi.org/10.1039/c9qm00450e>
83. Wells, C. M., Harris, M., Choi, L., Murali, V. P., Guerra, F. D., & Jennings, J. A. (2019). Stimuli-Responsive Drug Release from Smart Polymers. *Journal of Functional Biomaterials*, 10(3). <https://doi.org/10.3390/jfb10030034>
84. Xu, X., Liu, Y., Fu, W., Yao, M., Ding, Z., Xuan, J., Li, D., Wang, S., Xia, Y., & Cao, M. (2020). Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Thermoresponsive Composite Hydrogels for Biomedical Applications. *Polymers*, 12(3), 1–22.
85. Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2010). Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*, 43(15), 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>
86. Yamashina, M., Sei, Y., Akita, M., & Yoshizawa, M. (2014). Safe storage of radical initiators within a polyaromatic nanocapsule. *Nature Communications*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms5662>
87. Yang, X., Ku, T. H., Biswas, S. K., Yano, H., & Abe, K. (2019). UV grafting: Surface

- modification of cellulose nanofibers without the use of organic solvents. *Green Chemistry*, 21(17), 4619–4624. <https://doi.org/10.1039/c9gc02035g>
88. Zare, M., Ghomi, E. R., Venkatraman, P. D., & Ramakrishna, S. (2021). Silicone-based biomaterials for biomedical applications: Antimicrobial strategies and 3D printing technologies. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(38), 1–18. <https://doi.org/10.1002/app.50969>
89. Zia, F., Ghafoor, N., Iqbal, M., & Mehboob, S. (2016). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Cydonia oblong* seed extract. *Applied Nanoscience*, 6(7), 1023–1029. <https://doi.org/10.1007/s13204-016-0517-z>

Anexo 1

Espectros de FTIR-ATR para muestras desintegradas de SR-g-(NIPAAm/AAC)_{33%} sintetizadas por método químico y radiación gamma.

