

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**“FORMACIÓN DE REDES INTERPENETRANTES DEL COPOLÍMERO DE
INJERTO PP-g-PAAC CON PNIPAAm, Y ESTUDIO DE SU RESPUESTA A
LA TEMPERATURA Y pH”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA-INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A:

M. EN I. JUAN CARLOS RUIZ BUCIO

TUTORA:

DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Jurado	Grado-Nombre	Entidad Académica o Institución
Presidente	<i>Dr. Joaquín Palacios Alquisira</i>	Facultad de Química
Secretario	<i>Dr. José Manuel Navarrete Tejero</i>	Facultad de Química
Vocal	<i>Dr. Aliev Roustam</i>	Instituto de Ciencias Nucleares
1er. Suplente	<i>Dra. Delia López Velázquez</i>	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
2do. Suplente	<i>Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua</i>	Instituto de Ciencias Nucleares

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE MACROMOLÉCULAS DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

TUTOR DE TESIS:

DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

FIRMA

Quiero dar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para la realización de esta tesis durante 3 años (septiembre de 2004 – agosto de 2007) con una beca mensual por dedicación de tiempo completo. Además por el apoyo para la estancia de investigación en el departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de Santiago de Compostela, España, durante los meses de marzo, abril y mayo de 2007.

Agradezco el apoyo otorgado por la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) para la estancia de investigación en Santiago de Compostela, España. También al proyecto IN200306 por su apoyo económico para la realización de esta tesis.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua

Por ayudarme en este proyecto de investigación y en mi formación; desde la idea hasta la publicación del artículo y la versión final de mi tesis. Además por ser una guía con calidad humana, inteligencia, experiencia, responsabilidad y gran apoyo.

Al Dr. Aliev Roustam

Por su incondicional ayuda en todo el proyecto de doctorado. Es un experto y modelo a seguir en el área de química de radiaciones en macromoléculas.

Al Instituto de Ciencias Nucleares

Por su apoyo en infraestructura, congresos y estancias de investigación.

A la Dra. Berta Susana Castillo Rojas

Por su apoyo en la capacitación y utilización de los equipos de infrarrojo y UV-Visible; además de sus excelentes y constructivas aportaciones para presentar trabajos de calidad en los seminarios del grupo de investigación de química de radiaciones y radioquímica.

Al Dr. Joaquín Palacios y Dr. Emilio Bucio

Por sus valiosas aportaciones como parte del comité tutorial y por su apoyo en las actividades desarrolladas durante los 3 años de doctorado.

A la Dra. Delia López Velásquez y Dr. José Manuel Navarrete Tejero

Por la revisión de la tesis y por sus valiosas aportaciones como parte del jurado del examen.

A los compañeros del ICN por su apoyo técnico

Sr Salvador Ham Lizardi del taller de soplado de vidrio.

Fís. Antonio Ramírez Fernández, PTI. Martín Cruz Villafañe y Pas. En Mat. Enrique Palacios Boneta de la Unidad de Cómputo.

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza y Fís. Francisco García Flores de la Unidad de Irradiación.

Srta. Berta Milla Elizarraráz, QFB. Claudia Consuelo Camargo Raya, Sr. Saúl Trujillo Arias, Sra. María de la Luz Escamilla y Sr. Roberto Ángeles Ortiz.

A toda mi familia

A mis padres, hermanas, abuelos, tíos, primos, sobrinos y amigos por amarme y compartir lo bueno y no tan bueno de la vida.

<u>Índice</u>	pág.
▪ Resumen	1
▪ Summary	2
Capítulo I	
▪ Introducción	3
Capítulo II	
▪ Objetivos e Hipótesis	5
Capítulo III: Generalidades	
3.1. Composición de Polímeros	6
3.1.1. Mezcla de Polímeros	7
3.1.2. Copolímeros	7
3.1.3. Redes poliméricas interpenetradas	9
3.1.4. Polipropileno	10
3.2. Polímeros Inteligentes	12
3.2.1 Aplicaciones y su combinación con biomateriales	14
3.2.2. Polímeros inteligentes sensibles a la temperatura	15
3.2.3. Polímeros inteligentes sensibles al pH	17
3.3. Modificación de superficies de polímeros por injerto	18
3.3.1. Métodos para la modificación de superficies	19
3.4. Irradiación de polímeros	20
3.4.1. Irradiación en polímeros	22
3.4.2. Injertos inducidos por radiación gamma	22
3.4.3. Mecanismo vía radicales libres para injertos por radiación.	24
3.4.4. Factores que afectan a los injertos por radiación	25
3.5. Radiación	27
3.5.1. Decaimiento radiactivo del ^{60}Co .	28
3.5.2. Unidades.	29
3.5.3. Interacción de la radiación γ con la materia.	29
3.5.4. Dosimetría.	32

Capítulo IV: Desarrollo Experimental	
4.1. Materiales y reactivos	33
4.2. Experimentación en general y purificación de reactivos	34
4.2.1. Destilación a vacío del monómero ácido acrílico	35
4.2.2. Preparación de las películas de polipropileno y ampollitas	36
4.2.3. Purificación del monómero N-isopropilacrilamida	37
4.3. Formación del copolímero de injerto PP-g-PAAc mediante el método de preirradiación oxidativa.	38
4.4. Reticulación de PP-g-PAAc mediante radiación γ , con y sin agente reticulante MBAAm.	39
4.5. Síntesis de la red polimétrica interpenetrada	40
4.6. Caracterización de las películas	42
4.6.1. Hinchamiento límite en agua destilada a temperatura ambiente	42
4.6.2. Hinchamiento como respuesta al pH	43
4.6.3. Pruebas de hinchamiento como respuesta a la temperatura	44
4.6.4. Otras caracterizaciones	45
4.6.5. Preparación de las disoluciones buffer para los diferentes pH.	45
Capítulo V: Resultados y discusión	
5.1. Injertos de ácido poli acrílico en polipropileno (PP-g-PAAc)	48
5.1.1 Hinchamiento límite e hinchamiento vs pH para PP-g-PAAc, e influencia de su historial de hinchamiento.	56
5.2. Primera red polimétrica, reticulación de PAAc injertado en PP con radiación γ , con y sin MBAAm.	59
5.2.1 Primera red polimétrica, reticulación de PAAc injertado en PP mediante radiación γ en medio acuoso, en presencia y no de MBAAm.	63
5.2.2. Hinchamiento en función de los métodos de entrecruzamiento	66
5.3. Segunda red polimétrica, polimerización y reticulación de PNIPAAm	67
5.3.1. Hinchamientos de las IPNs	72
5.4. Caracterización por DSC, TGA, SEM e IR	76
Capítulo VI	
▪ Conclusiones	86
Capítulo VII	
▪ Bibliografía	88
Anexos	
1. Artículo	92
2. Presentaciones en congresos	114

RESUMEN

Esta tesis presenta una nueva estrategia para preparar una red polimérica interpenetrada (IPN) secuencial de dos polímeros “inteligentes”: uno pH-sensible, ácido poliacrílico (PAAc); y otro termosensible, poli N-isopropilacrilamida (PNIPAAm). Existen numerosos trabajos relacionados con IPNs de hidrogeles “inteligentes” en la literatura, pero hasta el momento no se había trabajado en la síntesis de IPNs injertadas en una matriz polimérica hidrofóbica. La gran aportación de este trabajo es que uno de los hidrogeles (PAAc) está injertado y reticulado en polipropileno (PP) vía radiación gamma, con lo que el hidrogel al estar injertado puede ser mucho mejor manipulado que no estándolo. El sintetizar el material de esta manera también presenta otras ventajas: los puntos críticos, temperatura de solución crítica (LCST) la cual está reportada en el intervalo de 30-35°C y pH crítico reportado en el de 4.5-5, casi no se modifican; la velocidad de respuesta al hinchamiento aumenta de 25 min en el injerto a 3 min en la IPN; y la IPN presenta una sensibilidad al pH de alrededor de 1.5 y a la temperatura de alrededor de 1.2.

Durante la parte experimental se siguieron tres pasos principales: 1) formación del copolímero de injerto de PAAc en PP por el método de preirradiación oxidativa; 2) reticulación del PAAc presente en el copolímero de injerto PP-g-PAAc vía radiación gamma en presencia y ausencia de un agente reticulante, para formar la primera red polimérica; y 3) *net-PP-g-PAAc-inter-net-PNIPAAm*: síntesis de una segunda red polimérica de PNIPAAm *in situ* dentro de la primera red polimérica, vía polimerización y reticulación química utilizando un iniciador redox y MBAAm como agente reticulante.

La caracterización de la sensibilidad al pH y el punto crítico fueron medidos mediante pruebas de hinchamiento vs pH (intervalo 2.2. a 8); la termosensibilidad se midió mediante pruebas de hinchamiento vs temperatura (intervalo 10°C a 50°C) y la LCST por hinchamiento y DSC. La morfología de las muestras fue examinada con microscopía electrónica de barrido (SEM), la T_g y T_m con DSC y la temperatura de descomposición por TGA.

Un factor importante encontrado fue: la influencia del historial de hinchamiento en los porcentajes de hinchamiento y las propiedades químicas y físicas que influyen en la formación de la segunda red.

SUMMARY

A new strategy was used to prepare a sequential interpenetrating polymer network (IPN) of two stimuli-responsive polymers, a thermosensitive poly N-isopropylacrylamide (PNIPAAm) and a pH sensitive poly acrylic acid (PAAc) grafted onto polypropylene (PP) films (PP-g-PAAc). This kind of grafted IPN has never been presented before. It is important to note that getting this system can enhance the mechanical properties of the hydrogels because when it is grafted in a hydrophobic polymer, can be much better handed. Others advantages of the synthesized material in this thesis are: to keep critical points, the lower critical solution temperature (LCST) reported around 30-35°C and the pH critical point reported around 4.5-5; to improve response velocity from 25 min to 3 min and to have thermo- and pH- sensitivities, 1.2 y 1.5, respectively.

Three consecutive steps were used: graft copolymerization of PAAc onto PP films by gamma radiation, crosslinking of PP-g-PAAc to form the first network (in presence or not of crosslinking agent) and synthesis of a second network of PNIPAAm *in situ* by chemical polymerization and crosslinking with redox initiator and crosslinking agent MBAAm.

The phase transition temperature (LCST), measured by swelling measurements and DSC, the pH critical point, obtained by swelling, and the SEM derived morphology of network samples are reported. The LCST of the IPNs did not change substantially. Decomposition temperatures were measured with thermogravimetric analysis (TGA).

Beside it was found interesting experimental fact: the influence of the swelling history in the swelling percentages and the chemical and physical properties in the formation of the second network. The previous soaking of the film increases its swelling percent.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 20 años, se ha puesto considerable atención a aquellos hidrogeles de algunos polímeros solubles en agua y sus copolímeros, los cuales presentan un cambio en su volumen de absorción de agua en respuesta a un estímulo, como el cambio de pH, temperatura o campo eléctrico, nombrados “Polímeros Inteligentes”^{1, 2, 3}. Entre ellos, la poli N-isopropilacrilamida (PNIPAAm), la cual es de los polímeros más importantes por su respuesta térmica debida al cambio de comportamiento de hidrofílico a hidrofóbico en una temperatura de alrededor de 32 °C, llamada “Low critical solution temperature” (LCST); y el ácido poliacrílico, el cual es un polielectrolito y presenta respuesta al pH y un punto crítico alrededor de 5, es muy utilizado para inmovilizar biocompuestos por medio de la interacción con el grupo –COOH. Estos dos polímeros tienen grandes potenciales de aplicación como sensores en biotecnología, en liberación controlada de fármacos, en bioingeniería, etc.^{4, 5, 6, 7}

En el pasado, Hoffman trabajó con los copolímeros de PAAc y PNIPAAm en solución, pero al incorporar una cantidad de PAAc mayor al 10% en PNIPAAm, la LCST de este último se debilitaba (arriba de 90°C) o desaparecía.⁸ El trabajar como hidrogeles (reticulados químicamente) estos dos polímeros nos da mejores propiedades mecánicas que los polímeros lineales por estar reticulados y ayuda a preservar el carácter inteligente de ambos, pero aun así sus propiedades mecánicas son débiles comparadas con copolímeros de injerto.⁹ Esto se ha tratado de resolver mediante el injerto en un paso de PAAc/PNIPAAm en

¹ E. Bucio, G. Burillo, E. Adem, X. Coqueret; Temperature Sensitive Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide) grafted onto electron beam-irradiated poly(propylene); *Macromol. Mater. Eng.* 2005; Vol. 290; No. 8; pp. 745-752.

² M. K. Yoo, Y. K. Sung, Y. M. Lee, C. S. Cho; Effect of polyelectrolyte on the lower critical solution temperature of poly(N-isopropylacrylamide) in the poly(NIPAAm-co-acrylic acid) hydrogel; *Polymer* 2000, Vol. 41; No. 15, pp. 5713-5719.

³ D. Schmaljohann; Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery; *Advanced Drug Delivery Reviews* 2006, Vol. 58; No. 15; pp. 1655-1670.

⁴ Y. Murali Mohan, Kurt E. Geckeler; Polyampholytic hydrogels: Poly(N-isopropylacrylamide)-based stimuli-responsive networks with poly(ethyleneimine); *Reactive & Functional Polymers* 2007; Vol. 67; No. 2; pp. 144-155.

⁵ N. Kun, Kimb S., W. Dae-Gyun, S. K. Bo, N. Y. Han, C. Hyung-Min, P. Keun-Hong; Synergistic effect of TGFβ-3 on chondrogenic differentiation of rabbit chondrocytes in thermo-reversible hydrogel constructs blended with hyaluronic acid by in vivo test; *J. of Biotechnology* 2007; Vol. 128; No. 2, pp. 412-422.

⁶ M. Ulbricht, S. Özdemir, C. Geismann; Functionalized track-etched membranes as versatile tool to investigate stimuli-responsive polymers for “smart” nano- and Microsystems; *Desalination* 2006, Vol. 199; No. 1-3; pp. 150-152.

⁷ M. Ali, S. Brocchini; Synthetic approaches to uniform polymers; *Advanced Drug Delivery Reviews* 2006, Vol. 58; No. 15; pp. 1671-1687.

⁸ A. S. Hoffman; “Intelligent” polymers in medicine and biotechnology; *Macromol. Symp.* 1998, vol. 98, pp. 645-664.

⁹ Y. Zhao, J. Kang, T. Tan, Salt-, pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly(aspartic acid) and poly(acrylic acid), *Polymer* 2006, Vol. 47, No. 22, pp. 7702-7710.

matrices poliméricas elegidas según las propiedades deseadas, por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE), pero se ha obtenido LCSTs de entre 20-30°C, según la cantidad que exista de los dos polímeros.^{10,11}

Por lo anterior, en este trabajo se presenta una nueva estrategia para modificar una superficie de PP con una IPN de PAAc y PNIPAAm, en el cual el PAAc reticulado mediante radiación gamma está injertado, obteniéndose un polímero fácil de manipular, de resistencia química buena, flexible, transparente y sencillo de injertar (33%-826%). También se encontró que las IPNs aumentan el tiempo de respuesta (3 min). A temperatura ambiente (25°C) el PAAc y la PNIPAAm están por debajo de su Tg, pero el PP está arriba de su Tg, por lo dependiendo del porcentaje de injerto, las películas modificadas conservan su flexibilidad o no, aunque en una vez hinchadas son flexibles independientemente de su porcentaje de injerto. La flexibilidad es medida sólo con manipulación manual.

La resultante red polimérica interpenetrante injertada en PP, la cual no ha sido sintetizada hasta ahora, es estudiada en su respuesta a la temperatura y pH, dando como resultado mejoras en la velocidad de respuesta, preservación de la LCST, capacidad de hinchamiento (muy importante para aplicaciones prácticas) y fácil de manipular. Un polímero que mayor agua absorba, tendrá mayor potencial de retención de biomateriales, la PNIPAAm tiene una respuesta muy pobre de hinchamiento, pero el PAAc presenta porcentajes de hinchamiento mayores al 100%.¹⁰ La IPN puede ser aplicada en diversos campos como farmacia, biomateriales, bioingeniería o ingeniería industrial.

El sistema *net*-PP-g-PAAc-*inter-net*-PNIPAAm al contener dos polímeros inteligentes, presenta doble carácter inteligente al cambiar las condiciones del medio al que es sometido, uno al pH y otro a la temperatura. El polímero es más hidrofílico en agua (pH 7) y temperatura ambiente (debajo de la LCST y arriba del pH crítico).

¹⁰ O. Palacios, R. Aliev, G. Burillo; Radiation graft copolymerization of acrylic acid and N-isopropilacrilamide from binary mixtures onto polytetrafluoroethylene; *Polymer Bull.* 2003, Vol. 51, pp. 191-197.

¹¹ E. Adem, M. Avalos-Borja, E. Bucio, G. Burillo, F. F. Castillon, L. Cota; Surface characterization of binary grafting of AAc/NIPAAm onto poly(tetrafluoroethylene) (PTFE), *Nucl. Instr. and Meth. B* 2005, Vol. 234, pp 471-476.

2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivo general. Síntesis de una nueva red polimérica interpenetrante secuencial formada por un injerto reticulado de ácido poliacrílico (PAAc) en polipropileno (PP) y un polímero reticulado de poliN-isopropilacrilamida (PNIPAAm) con el objetivo de obtener un sistema “inteligente” con una respuesta a la temperatura y pH, el cual presente absorción de agua.

Objetivos Particulares

I. Formación del copolímero de injerto de PAAc en PP (PP-g-PAAc) y estudio de su cinética en función del tiempo a una intensidad, dosis, concentración acuosa de AAc y temperatura constantes.

II. Estudio de la sensibilidad al pH con pruebas de hinchamiento y la ubicación del pH crítico para diferentes porcentajes de injerto del PP-g-PAAc.

III. Entrecruzamiento del copolímero de injerto mediante radiación gamma (primera red polimérica de PAAc), con y sin presencia del agente reticulante N, N'-Metilendisacrilamida (MBAAm).

IV. Estudio de la sensibilidad al pH con pruebas de hinchamiento y la ubicación del pH crítico para los injertos PP-g-PAAc reticulados.

V. Influencia del historial de hinchamiento en los porcentajes de hinchamiento de los diferentes sistemas poliméricos: PP-g-PAAc reticulado y sin reticular.

VI. Estudio de reversibilidad para diferentes injertos PP-g-PAAc reticulados.

VII. Polimerización y reticulación de una segunda red polimérica de PNIPAAm dentro de una primera red polimérica PP-g-PAAc, usando un iniciador redox: Persulfato de amonio (PSA) y N, N, N', N'-Tetrametiletilendiamina (TEMED); y el agente reticulante MBAAm.

VIII. Estudio de sensibilidad a la temperatura y pH de las IPNs sintetizadas (hinchamiento vs pH o temperatura), pH crítico, temperatura de solución crítica (LCST) por hinchamiento y DSC a pH por abajo y por arriba del punto crítico.

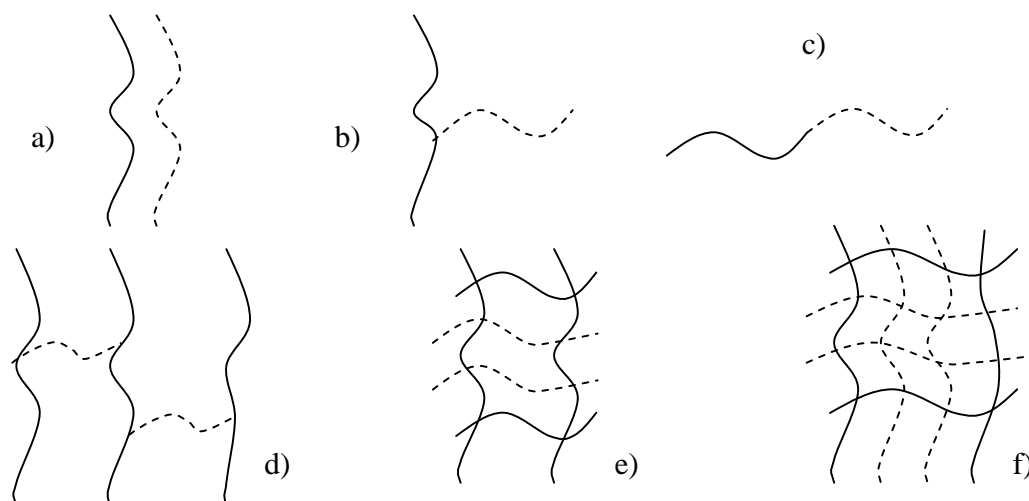
IX. Caracterización de los diferentes sistemas obtenidos en su estructura química (FTIR-ATR), análisis térmico (DSC), descomposición térmica (TGA) y morfología (SEM).

Hipótesis. La obtención de este sistema polimérico de redes interpenetrantes con el injerto de uno de ellos en una matriz polimérica hidrofóbica, resultará en un sistema con propiedades de respuesta a la temperatura y pH, capacidad de respuesta rápida, porcentajes de hinchamiento altos y una mejor manipulación.

3. GENERALIDADES

3.1. COMPOSICIÓN DE POLÍMEROS

Las redes poliméricas interpenetradas (IPNs) son parte de la gran variedad de mezclas de polímeros. En general se define mezclas de polímeros de dos maneras: como una combinación de dos o más polímeros y como una combinación de dos o más polímeros sin alguna cantidad substancial de reticulación, injerto o uniones de bloques entre algunas cadenas poliméricas.¹ La gran variedad de mezclas de polímeros consiste en 6 subclases de combinaciones de polímeros y se ilustran en el esquema 3.1.



Esquema 3.1. Seis estructuras básicas de componentes de los polímeros

- a) Mezcla de polímeros (como se conoce comúnmente).
- b) Copolímero de injerto
- c) Copolímero de bloque
- d) Red simple compuesta de 2 diferentes clases de cadenas poliméricas
- e) Semi-IPN
- f) IPN compuesta de 2 polímeros reticulados

Los polímeros a, b y c son termoplásticos (pueden fluir al ser calentados) y los d, e y f son termofijos (no pueden fluir sin el rompimiento de enlaces químicos primarios).

¹ S.C. Kim and L. H. Sperling; IPNs around the world, Science and Engineering; Ed. Jhon Wiley & Sons, New York, 1997.

3.1.1. Mezcla de polímeros²

Las mezclas de polímeros pueden ser miscibles o no. Para lograr que dos polímeros se mezclen, se debe hacer que éstos tengan menos energía cuando están mezclados que cuando están separados y la entropía aumente. Una mezcla miscible de dos polímeros va a tener propiedades intermedias entre las de los dos polímeros por separado y será homogénea. El cambio de la energía libre de mezclado es menor a cero y el de la entropía mayor a cero.

Una mezcla con fases separadas recibe el nombre de mezcla inmisible. El cambio de la energía de mezclado es mayor a cero. Sólo unos pocos pares de polímeros se mezclan, la mayoría no. Pero también existen pares de polímeros que a veces se mezclan y a veces no.

Las variables que uno puede controlar para hacer que se mezclen o no, son generalmente la temperatura y la composición. Muchos pares de polímeros son únicamente miscibles cuando hay mucha mayor cantidad de un polímero que del otro, habrá un rango de composiciones para el cual los dos polímeros no se mezclarán.

3.1.2. Copolímeros

La copolimerización tiene lugar cuando una mezcla de dos o más monómeros polimerizan de manera que cada clase de monómero participa en la cadena polimérica. Un copolímero puede presentar propiedades muy diferentes a las de una mezcla de los homopolímeros individuales. La estructura fundamental resultante de la copolimerización depende de la naturaleza de los monómeros y de la reactividad de los monómeros con la cadena polimérica en crecimiento. La copolimerización se lleva a cabo de tal forma que a los copolímeros se les puede clasificar en cuatro grupos principales.

1. En los copolímeros al **azar** las unidades monoméricas A y B se distribuyen fortuitamente a lo largo de la cadena. Así, la estructura de un copolímero al azar se puede representar como:



² L.A. Utracki. Commercial Polymer Blends, ed. 1^a, Ed. Chapman & Hall, London, UK, 1998.

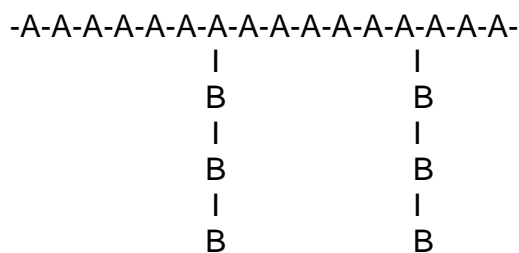
2. En los copolímeros **alternantes** los monómeros A y B se disponen de modo alternado a lo largo de la cadena de la estructura del copolímero.



3. En un copolímero en **bloque**, todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros. Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.



4. Los copolímeros **de injerto** son macromoléculas que se componen de dos o más partes poliméricas diferentes. Los copolímeros de injerto se pueden considerar como resultado de la combinación química de dos macromoléculas químicamente diferentes y se representan como:



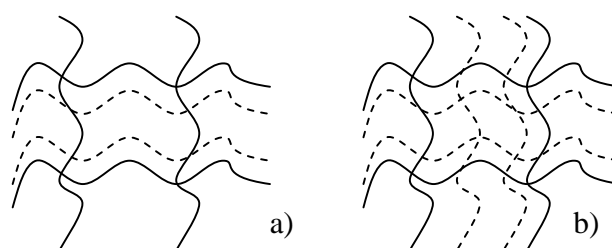
El hecho de que los copolímeros de injerto contengan secuencias largas de dos diferentes unidades monoméricas les confiere propiedades únicas. Así, los copolímeros de injerto combinan propiedades características de ambos polímeros, en cambio, los copolímeros a azar generalmente exhiben propiedades intermedias de los dos homopolímeros básicos.

Dado que la combinación de las dos partes poliméricas puede conducir a una estructura deseada, esto nos lleva por principio a la obtención de ciertos polímeros con propiedades altamente específicas, las cuales se pueden ajustar para optimizar su aplicación.

Un principio de la copolimerización por injertos consiste en polimerizar un monómero B en presencia de un polímero A, de manera tal que los centros iniciadores de las reacciones de la segunda polimerización estén situados todos en el polímero original.

3.1.3. Redes poliméricas interpenetradas¹²

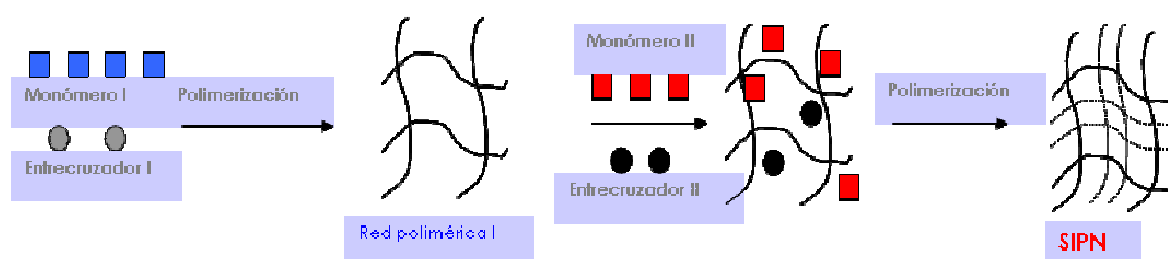
Las redes poliméricas interpenetradas (IPNs) son una combinación de dos o más polímeros en forma de red, con por lo menos uno de esos polímeros polimerizado y/o reticulado en la inmediata presencia del otro(s). Una primera red polimérica es afectada a nivel molecular con la interpenetración de otro polímero o red polimérica. En el esquema 3.2 se muestra dos tipos de IPNs: a) Semi-IPN, también llamada pseudos-IPN, compuesta de dos polímeros, uno lineal y uno reticulado; y b) IPN compuesta de dos polímeros reticulados, estos polímeros son termofijos y no pueden fluir sin el rompimiento de los enlaces químicos.



Esquema 3.2. a) semi-IPN y b) IPN

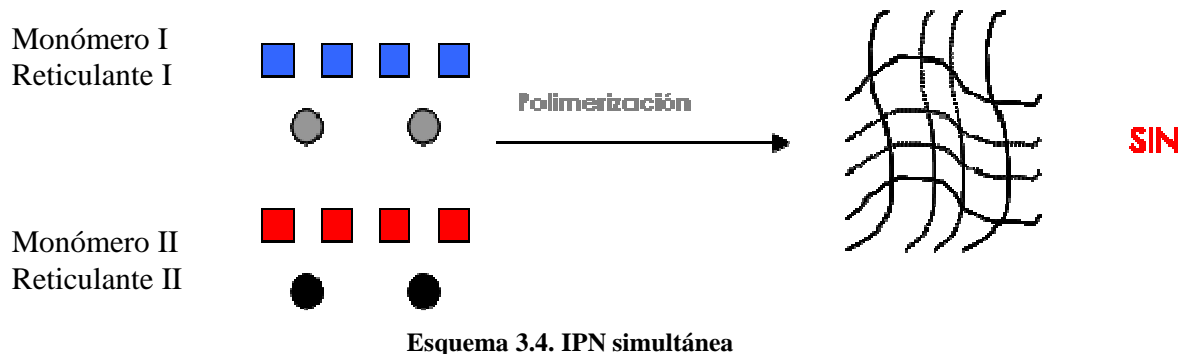
La nomenclatura de la IPN es, net- (de red) e inter- (interpenetrante), por ejemplo: *net*-PP-g-PAAc-*inter-net*-PNIPAAm; aquí un polímero reticulado de ácido poliacrílico está injertado en polipropileno y es la primera red para la interpenetración de N-isorpopilacrilamida y su polimerización y reticulación. El agente reticulante presenta en su estructura un doble grupo vinílico, el cual es susceptible de polimerizar y ayudar a la reticulación. Existen varias clases de IPNs, entre ellas:

- **IPN secuencial** (esquema 3.3). Primero, una red polimérica I es sintetizada, después son hinchados el monómero II más el agente reticulante II y el iniciador dentro de la red I, para así llevarse a cabo una polimerización y reticulación *in situ*.



Esquema 3.3. IPN secuencial

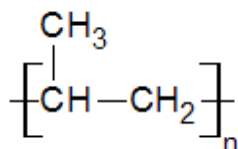
- **IPN simultánea** (esquema 3.4). Los monómeros y/o pre-polímeros más los agentes reticulantes e iniciadores de ambas redes son mezclados, seguido de una polimerización simultánea sin que haya interferencia de reacciones. Las cinéticas de polimerización son raramente idénticas.



- **Semi-IPN.** Compuesto de uno o más polímeros reticulados y uno o más polímeros son lineales o ramificados.

3.1.4. Polipropileno³

El polipropileno es un termoplástico semicristalino que se produce polimerizando propileno en presencia de un catalizador estéreo específico (Ziegler-Naftta o Metalocenos). Es un producto inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental.



T_g = -17°C
T_m = 167°C (80% cristalinidad)

Varios puntos fuertes lo confirman como material idóneo para muchas aplicaciones: baja densidad, alta dureza y resistente a la abrasión, alta rigidez, buena resistencia al calor y excelente resistencia química.

³ Sitio en internet: www.textoscientificos.com/polimeros/polipropileno

radiación depende de su estructura amorfa y cristalina. A bajas intensidades de dosis, predomina el entrecruzamiento y se observa un incremento de los módulos, pero a altas intensidades predomina la ruptura de cadenas y por lo tanto un dramático decremento de los módulos (afectando su Tg). Esto es especialmente válido para películas delgadas donde se puede esperar una acción homogénea de irradiación en todo el volumen.

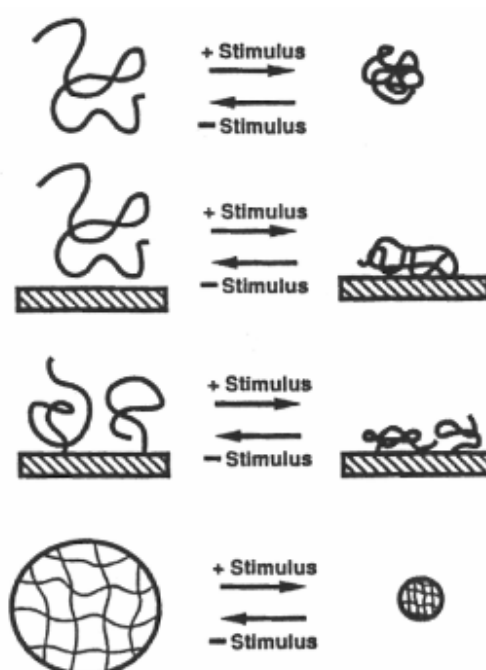
Se ha reportado que irradiaciones arriba de 1500 kGy no lleva a cambios sustanciales de cristalinidad, medidas por difracción de rayos X. Los cambios a un nivel molecular debido a irradiación γ , tales como conformacional, destructivo, reticulación, oxidación y efectos post-irradiación, no afectan la estructura molecular. PP puro no cambia de color arriba de una dosis de 100 kGy. Cuando se irradia PP, la parte en la que se forman macro-radicales es la amorfa, además de dañar la parte cristalina, en la parte amorfa es donde se lleva a cabo el injerto.

3.2. POLÍMEROS INTELIGENTES⁸

Podemos definir a los polímeros “inteligentes” como aquellos que responden con grandes cambios en sus propiedades debido a pequeños estímulos químicos o físicos. Estos polímeros pueden estar en varias formas, tales como: solución, en superficies o como sólidos. Uno también puede combinar sistemas de polímeros en solución acuosa con biomoléculas, respondiendo “inteligentemente” a estímulos físicos, químicos o biológicos.

El término “polímeros inteligentes” se refiere a sistemas poliméricos reticulados, solubles o recubrimiento de superficies, los cuales exhiben cambios químicos, de forma o tamaño físico en respuesta a pequeños estímulos físicos o químicos. Aunque las bien conocidas transiciones vítrea y de fusión de polímeros sólidos pueden entrar en esta definición. El interés en estos sistemas se enfoca en hidrogeles, interfaces y disoluciones de polímeros. Los polímeros “inteligentes” también son llamados “estimulo-sensible” o “sensibles al medio”.

En el esquema 3.6 se presentan tales polímeros en solución, superficies o hidrogeles, los cuales cambian su respuesta dependiendo del aumento o disminución del estímulo al que es sometido el polímero.



Esquema 3.6. Ejemplos esquemáticos de polímeros “inteligentes” en solución, en superficies y como hidrogeles

Los polímeros solubles en agua, pueden ser precipitados en condiciones específicas del medio. Estos sistemas pueden ser utilizados como indicadores de temperatura o pH, o como interruptores de encendido y apagado en la transmisión de luz.

Los polímeros inteligentes en superficie, pueden ser injertados químicamente o absorbidos físicamente en soportes de polímeros sólidos, y entonces puede uno modificar rápidamente grosores de películas, humidificación o carga de superficies en respuesta a pequeños cambios de los estímulos. Esas respuestas pueden ser más rápidas que para los hidrogeles sólidos si la superficie cubierta es muy delgada. Interruptores de permeación pueden ser preparados depositando polímeros inteligentes en superficies con poros en una membrana porosa y estimulando su hinchamiento (para bloquear el flujo en el poro) o colapso (abriendo el poro para fluir). Si las proteínas o células son expuestas a estos polímeros, los cuales están en estado hinchado o encogido, usualmente absorberán en el estado más hidrofílico de la superficie.

Hay diferentes estímulos que han sido aplicados y sus posibles respuestas son enlistados a continuación.

Estímulos en el medio	La respuesta puede causar cambios de:
Δ temperatura	Fase
Δ pH	Forma
Δ iones	Óptica
Δ campo eléctrico	Campos eléctricos
Δ solventes	Energías de superficies
Δ luz visible o UV	Velocidad de reacción
Δ campo magnético	Velocidad de permeación

Hay gran número de posibles mecanismos moleculares que pueden efectuar cambios de forma, algunas veces transiciones discontinuas. En la mayoría de los mecanismos el agua está involucrada. Algunos mecanismos pueden ser:

- Ionización o neutralización
- Intercambio de iones
- Repulsión atracción ión-ión
- Liberación o formación de puentes de hidrógeno
- Aparición o inhibición de movilidad de las cadenas poliméricas

3.2.1 Aplicaciones y su combinación con biomateriales

Los trabajos más extensos en polímeros inteligentes han sido llevados a cabo en hidrogeles estímulo-sensibles. El término hidrogel se utiliza para denominar a un tipo de material de base polimérica (red polimérica tridimensional) caracterizado por su extraordinaria capacidad para absorber agua y diferentes fluidos.⁵ La hidrofília de estos geles es debido a grupos como: -OH, -COOH, -CONH₂ y -SO₃H. Esta propiedad de absorber agua les convierte en materiales de enorme interés, sobre todo en la medicina como sistemas de liberación controlada y/o sostenida de principios activos, dispositivos para diagnósticos substrato para el cultivo de células, desintoxicantes sanguíneos, membranas para hemodiálisis, sistemas terapéuticos biodegradables, lentes de contacto e implantes. La característica del grupo

⁵ J. L. Escobar, D. M. García, D. Zaldivar e Issa Katime; Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos, Revista Iberoamericana Polímeros 2002, Vol. 3, No. 3.

funcional y el grado de entrecruzamiento determina las propiedades de hinchamiento del xerogel (hidrogel seco) y por lo tanto su aplicabilidad. Un ejemplo de hidrogel inteligente es cuando una encima es inmovilizada dentro de él y cambios cíclicos en el ambiente estimulado puede llevar a una actividad encendido-apagado de la enzima, debido al ciclo de colapso y rehinchamiento de los poros del hidrogel. Esta acción puede ser también usada para aumentar el transporte de masa del substrato dentro y del producto fuera de los hidrogeles inmovilizados con la enzima, mejorando la productividad del bio-reactor.

Las aplicaciones de este tipo de los polímeros inteligentes son variadas y proveen grandes oportunidades para muchas aplicaciones en ingeniería, medicina y biotecnología:

- Polímeros en solución: Indicadores ópticos (sensores, switches), separaciones a través de precipitación, afinidad en precipitaciones (separaciones, sensores y diagnósticos), catálisis, vinculación para estimulación de células (separación de células, etc).
- Polímeros en superficie (adsorción-desorción, copolímeros de injerto, geles en superficie): cambios de humedad, inmovilización de proteínas y células (implantes, aparatos terapéuticos), superficies bioactivas (enzimas inmovilizadas), indicadores ópticos.
- Hidrogeles homogéneos o heterogéneos: Separaciones (tamaño o afinidad), Liberación de fármacos (dirigida, cíclica o liberación controlada), inmovilización de enzimas (bioprocesos, implantes, aparatos terapéuticos), switches de permeación (poros moleculares), robótica.

3.2.2. Polímeros inteligentes sensibles a la temperatura

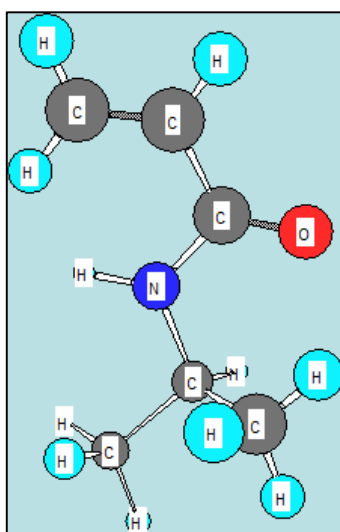
Los polímeros termosensibles han sido muy estudiados en los últimos 15-30 años. Uno de esos polímeros es la poli(N-isopropilacrilamida) y además hay otros muchos polímeros que exhiben un punto crítico o temperatura de solución crítica (LCST) en solución acuosa (aplicable también a polímeros inteligentes injertados), presentando un balance de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, debido a los puentes de hidrógeno.

Hoffman⁸ y sus colaboradores han estudiado sistemas de polímeros inteligentes con más de una sensibilidad, esa combinación de polímeros exhibe propiedades interesantes, con

muchas y nuevas aplicaciones. Si uno combina sensibilidad a la temperatura con sensibilidad al pH en el mismo polímero inteligente, la LCST del copolímero será especialmente sensible al pH, debido al carácter hidrofílico del estado ionizado del componente con sensibilidad al pH. En un copolímero al azar que contiene monómeros con sensibilidades a la temperatura y pH, solo una pequeña fracción mol del monómero pH sensible puede ser suficiente para eliminar la LCST cuando esta por arriba del pK_a del componente sensible al pH.

Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm)⁶

Desde los pasados 20 años, la PNIPAAm ha aparecido más constantemente en la literatura. Históricamente, las primeras publicaciones (primera vez en 1956) trataban sobre su polimerización y por su comportamiento termosensible en solución acuosa. Su transición molecular de una estructura hidrofílica a otra hidrofóbica aumentó su uso cuando se conoció su LCST, la cual ha sido reportada en el intervalo de 30 a 35°C y es dependiente de la microestructura de la macromolécula. Debido a esta propiedad, la PNIPAAm es soluble por debajo de su LCST, pero no por arriba. Además es soluble en tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO). Las primeras investigaciones llevaron al estudio de esta transición, pero hoy en día se enfocan en su gran intervalo de aplicaciones. La NIPAAm presenta un P.M. de 113.16, punto de fusión de 61°C y de ebullición de 90°C. La PNIPAAm presentga una Tm de 200°C y una Tg en el rango de 85°C a 130°C.

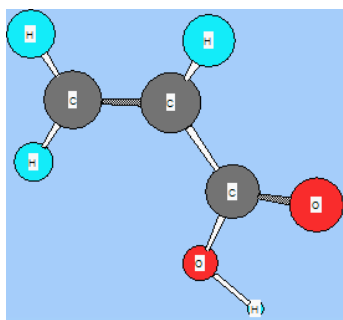


⁶ H. G. Schild; Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application, Prog. Polym. Sci. 1992; Vol. 17, pp. 163-249.

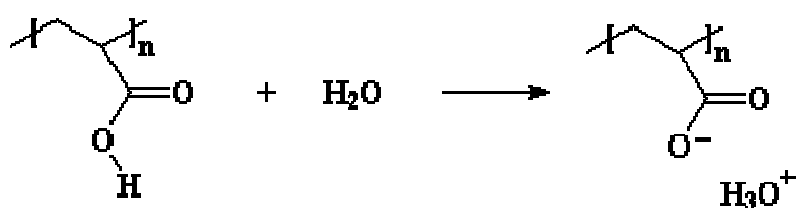
3.2.3. Polímeros inteligentes sensibles al pH⁷

Uno de esos polímeros sensibles al pH es el ácido poliacrílico. Estos polímeros están constituidos por cadenas que contienen grupos ionizables que pueden aceptar o donar protones en respuesta al pH del entorno. El grado de ionización a un determinado pH depende del pK_a del grupo ionizable. Al aumentar el grado de ionización, se incrementa la intensidad de las fuerzas electrostáticas de repulsión entre las cadenas y lo que provoca que las cadenas del polímero se expandan y el polímero se hinche.

Ácido poliacrílico (PAAc)⁸



El PAAc es un polielectrolito que al estar en contacto con el agua se separa, los hidrógenos del ácido se apartan con las moléculas del agua para formar iones hidronio H_3O^+ .

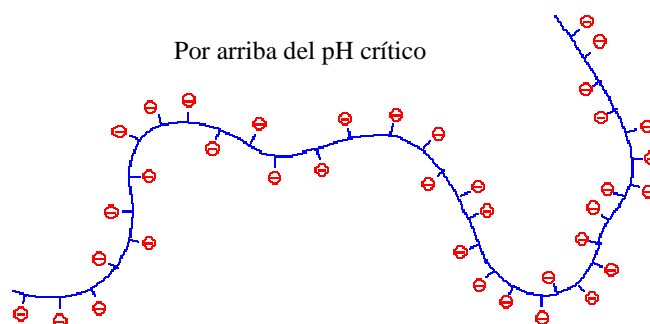


De esta forma, el PAAc queda con un cúmulo de grupos con carga negativa, provocando que estas cargas se repelen entre sí. Cuando el polímero está en solución, las moléculas neutras tienden a enrollarse formando un ovillo al azar. Pero cuando las cadenas poliméricas se

⁷ Noelia Cachafeiro Andrade; Tesina de Licenciatura: Hidrogeles acrílicos sensibles a cambios de pH para control de liberación de fármacos, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, España; 2006.

⁸ Sitio de internet: www.pslc.ws/spanish/electro.htm

encuentran pobladas de cargas negativas (lo cual produce su repulsión mutua) el polímero no puede enrollarse, haciendo que el polímero pueda absorber grandes cantidades de agua, por lo tanto la cadena se estira (esquema 3.7).



Esquema 3.7. Un polielectrolito se expande porque sus cargas se repelen mutuamente

El AAC o ácido propenóico es un líquido incoloro, inflamable, cáustico y de olor punzante; tiene un P.M. de 72.06, punto de fusión de 13°C y punto de ebullición de 139°C. Su polímero presenta una Tg alrededor de 106°C y es amorfo y quebradizo, por este motivo resulta bastante conveniente inyectarlo sobre una base polimérica.⁹

3.3. MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES DE POLÍMEROS POR INJERTO¹⁰

La mayoría de las superficies no tratadas de los polímeros usados en la industria no son hidrofílicas, es decir son hidrofóbicas. Por lo tanto, es difícil unir esas superficies de polímeros no polares directamente a otras sustancias como adhesivos, tinta para imprenta y pinturas, porque ellos generalmente consisten de componentes polares. Las tecnologías para la modificación de superficies de polímeros o la interacción de superficies con otras sustancias han sido de gran importancia en aplicaciones industriales. Algunas de esas tecnologías han sido dirigidas a la introducción de funcionalidades sobre las superficies de polímeros. Las funcionalidades introducidas incluyen mejora de su carácter hidrofílico, hidrofóbico, biocompatibilidad, conductividad, anti-empañ, dureza, rugosidad, adhesión, lubricación y propiedad antiestática.

⁹ Brandrup, J.; Immergut, Edmund H.; Grulke, Eric A.; Abe, Akihiro; Bloch, Daniel R ; Polymer Handbook; Ed. John Wiley & Sons, ed. 4th; 2005.

¹⁰ Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada; Surface modification of polymers by grafting; Advances in Polymer Science 1998; vol. 137; pp. 1-39.

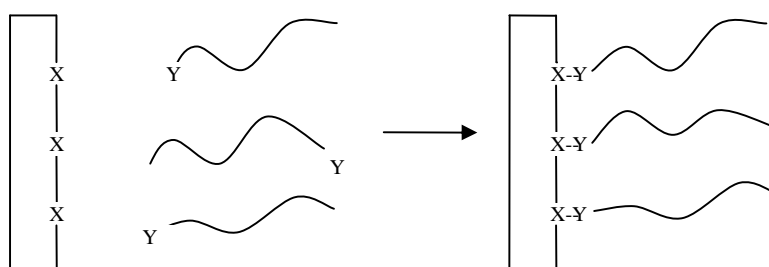
Teóricamente, hay una gran diferencia en propiedades entre la superficie y la masa interna del material, y solo se toma en cuenta la parte externa del material cuando se consideran las propiedades de la superficie. La modificación de superficies con injertos ofrece versatilidad, incorporando nuevas funcionalidades dentro de los polímeros existentes. Sin embargo, a pesar del gran potencial de aplicaciones de tales tecnologías de injerto de superficies, sólo ha sido usado en pocos casos industriales, probablemente porque los estudios básicos requeridos para las aplicaciones están todavía en una primera etapa. Otra posible razón, sería que una superficie polimérica injertada es relativamente cara para su producción y es muchas veces usada en medios acuosos, los cuales son raramente usados en aplicaciones industriales convencionales. Ejemplos de aplicaciones en ambientes acuosos incluyen ciencias marinas, biotecnología e ingeniería biomédica.

3.3.1. Métodos para la modificación de superficies

En principio hay dos métodos para la producción de superficies injertadas, con sus ventajas y desventajas: 1) Reacciones de acoplamiento o enganche directo de moléculas poliméricas existentes a las superficies y 2) Injerto de monómeros polimerizados en la superficie.

Reacciones de acoplamiento o enganche directo

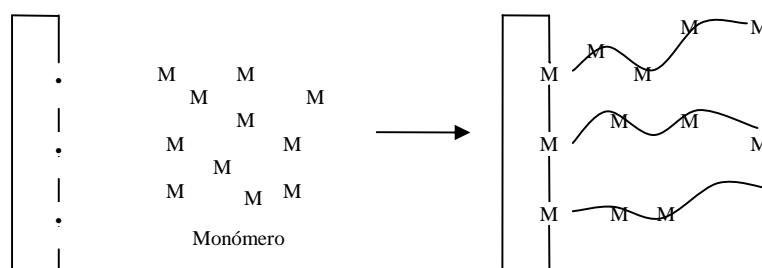
Si la superficie del polímero a ser modificada posee grupos reactivos capaces de combinarse con otros componentes, tales como moléculas de polímeros solubles en agua, se podrá conducir fácilmente una modificación de la superficie por reacciones de acoplamiento directo (esquema 3.8).



Esquema 3.8. Acoplamiento o enganche directo

Injerto de monómeros polimerizados

Existe una variedad de métodos para copolímeros de injerto en diferentes superficies, incluye el uso de radiación de alta energía o agentes oxidantes. Se puede utilizar para oxidar las superficies: ozono (introduciendo grupos peróxidos), tratamientos ácidos y radiación de alta energía en aire. Radiaciones ionizantes (rayos γ , electrones acelerados, UV) y no ionizantes, tanto como tratamiento con plasma de O_2 , son usualmente seleccionadas. En caso de que la especie oxidada sea empleada para la iniciación de la polimerización por injerto, se debe notar que no cualquiera de los métodos puede ser aplicado a todos los polímeros. La copolimerización de injerto inducida vía radiación gamma puede ser llevada a cabo a través de (esquema 3.9): a) Irradiación simultánea e injerto a través de formación de radicales libres in situ, b) Injerto a través de la inclusión de grupos peróxidos por preirradiación y c) Injerto iniciado vía formación de radicales atrapados por preirradiación.



Esquema 3.9. Injerto de monómeros polimerizados

3.4. IRRADIACIÓN DE POLÍMEROS¹¹

La mayoría de las reacciones inducidas por radiación se llevan a cabo por intermedios de radicales libres. Una vez que se ha llegado a formar y son distribuidos homogéneamente a través del sistema irradiado, la reacción es independiente de la fuente de los radicales. Este método de producción de radicales libres compite con otros como: iniciación térmica, a altas temperaturas en ausencia de un catalizador, y a temperaturas más bajas en la presencia de peróxidos u otros materiales inestables térmicamente; iniciación fotoquímica; e iniciación química en presencia de un iniciador redox. Las alternativas son generalmente menos caras

¹¹ R. Woods and A. Pikaev; Applied Radiation Chemistry, Radiation Processing; Ed. A Wiley-Interscience publication, New York, 1994.

que por radiación y pueden ser más específicas, dando sólo uno o dos diferentes radicales intermedios, donde la irradiación resulta en un gran número de diferentes radicales. Sin embargo, la iniciación por radiación presenta un número de ventajas:

- Iniciación por radiación puede resultar en un producto puro sin contaminación debido a que no se utiliza un catalizador el cual muchas veces se remueve incompletamente, por lo tanto no es un problema.
- Reacciones por radiación pueden ser llevadas a cabo a relativamente bajas temperaturas (temperatura ambiente), resultando en costos de energía más bajos, menos daño térmico al sistema y reducción del peligro por fuego o explosión.
- La intensidad de radiación puede ser controlada y puede ser reducida inmediatamente si la reacción llegará a ser muy vigorosa.
- Comparada con reacciones iniciadas por luz UV, la radiación ionizante ofrece la ventaja de un poder de penetración mayor por lo que toman lugar reacciones más uniformes en un mayor volumen de reactante, evitando la formación de producto en las paredes del recipiente. El uso de metal en lugar de recipientes de plásticos es posible y la reacción puede no ser iniciada en medio que no son transparentes para luz UV.
- El poder de penetración de la radiación ionizante hace posible irradiar materiales a presión sin la ayuda de equipos especiales.

Desventajas:

- Costos de operación y capital para las fuentes de radiación más altos que para muchos de los procesos químicos y fotoquímicos.
- Fuentes de radiación γ deben ser reemplazadas en intervalos de mantenimiento. Los intervalos dependen de la vida media del radioisótopo empleado. Para una fuente de ^{60}Co la fuente necesita ser recargada cada 2 o 3 años.

3.4.1. Irradiación en polímeros

Los cambios más importantes que la irradiación provoca en polímeros, son la reticulación (la formación de cruces intermoleculares o uniones), degradación (la ruptura de las uniones en la cadena polimérica principal), formación de gas (formación de productos gaseosos como H₂, CH₄, CO), cambios en insaturación (formación de varios tipos de doble enlaces entre átomos de carbono), ciclización (formación de uniones intramoleculares), y oxidación (en presencia de aire u oxígeno). Uno de los efectos más notables del entrecruzamiento, es el constante aumento en el peso molecular, afectado por un incremento en la dosis de radiación, conduciendo así a la formación de cadenas ramificadas o redes. En contraste, tenemos la degradación, en la cual las cadenas sufren escisiones al azar debido al aumento de dosis de radiación y se caracteriza por un constante decremento en el peso molecular.

La respuesta de los polímeros a la irradiación es marcadamente afectada por la presencia de otras sustancias. El O₂ produce un poderoso efecto, que generalmente consiste en la tendencia a hacer decrecer la reticulación e incrementar la degradación. La cantidad de oxígeno presente inicialmente en el material, causa solo un pequeño efecto, pero pueden ocurrir grandes efectos si la muestra es lo suficientemente delgada y la razón de dosis lo suficientemente baja para que el oxígeno se difunda internamente durante el curso de una irradiación.

3.4.2. Injertos inducidos por radiación gamma

Debido a que los copolímeros son el resultado de la combinación química de dos moléculas de diferente naturaleza y que las radiaciones son creadoras de sitios activos en los polímeros, esto nos conduce, a numerosos procesos de química de radiaciones en macromoléculas, dando como resultado copolímeros de injerto.

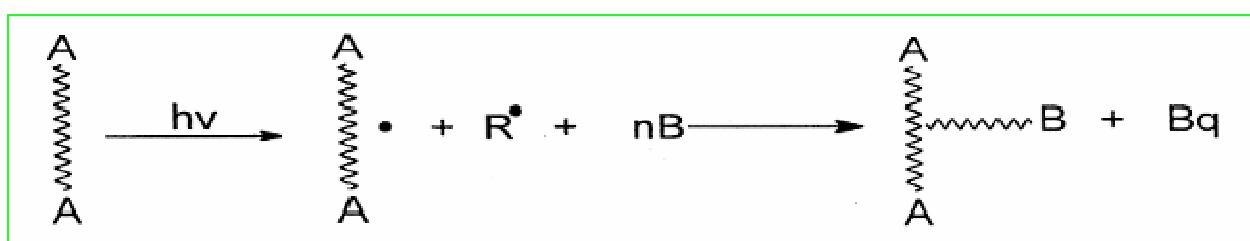
El injerto inducido por radiación es un método bien conocido, el cual ha sido reportado desde la década de los 60¹². Los injertos se pueden obtener en substratos tales como fibras o películas, con monómeros en fase líquida o vapor.

¹² A. Chapiro; Radiation Chemistry of Polymeric Systems; Ed. Interscience, New York; 1962.

Actualmente existen cuatro métodos para obtener injertos: preirradiación, preirradiación oxidativa, irradiación directa e irradiación directa en fase vapor. Los esquemas presentados en este apartado fueron tomados de la tesis de Bucio.¹³

Irradiación directa

En este método se pone en contacto la película que se desee injertar y un monómero solo o diluido en un disolvente que no presente efectos secundarios con la radiación, se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradia el sistema película-monómero-disolvente para obtener un copolímero de injerto.



Hay ocasiones en las que el porcentaje de injerto es menor con respecto al homopolímero formado, lo cual se puede contrarrestar adicionado un inhibidor, disminuyendo la concentración y/o intensidad de radiación.

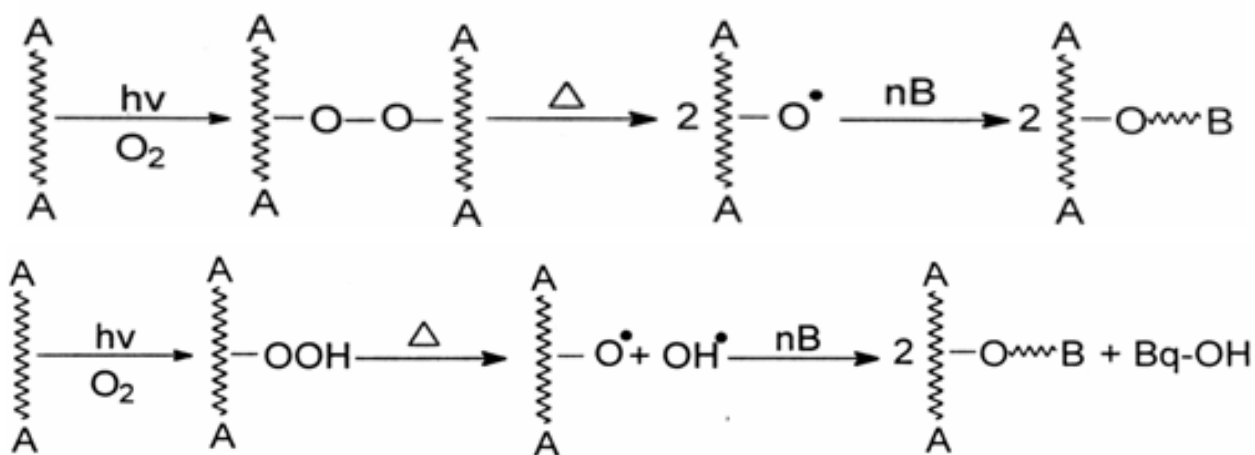
Irradiación directa en presencia de vapor

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

¹³ Emilio Bucio Carrillo; Tesis de doctorado: Formación de películas de cristales líquidos poliméricos en poli(propileno), Facultad de Química, UNAM, México; 1999

Preirradiación oxidativa

Como su nombre lo dice, primero se irradia la película al injertar para la formación de peróxido y/o hidroperóxidos en ella, se pone en contacto con una disolución monómero-disolvente, posteriormente se somete a calentamiento durante un tiempo de reacción que puede variar de 1 a 24 horas para formar los radicales libres de los peróxidos correspondientes, iniciar la polimerización del monómero y obtener el copolímero de injerto. En este método se pueden variar algunos parámetros como: temperatura de injerto, tiempo de reacción, concentración de monómero, dosis de preirradiación, etc.



Preirradiación

Se irradia la película a vacío en una atmósfera inerte, a continuación se pone en contacto un monómero o solución de monómeros sin perder el vacío o la atmósfera inerte y se somete a calentamiento al igual que en el método anterior. El mecanismo de reacciones similar el método directo, solo que se evita la formación de homopolímero. Los rendimientos de injerto en este método son menores debido a que los radicales formados se recombinan entre si.

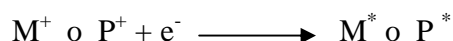
3.4.3. Mecanismo vía radicales libres para injertos por radiación.

Los injertos inducidos por radiación se pueden producir por mecanismos vía radicales libres, iónico y mezcla de ambos. El injerto dependerá de la difusión de monómero en el polímero, de la cinética y de la polimerización del monómero, principalmente.

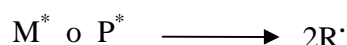
La irradiación de monómeros o polímeros da como resultado la ionización de moléculas:



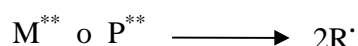
El electrón es capturado por un ión M^+ o P^+ produciendo moléculas excitadas:



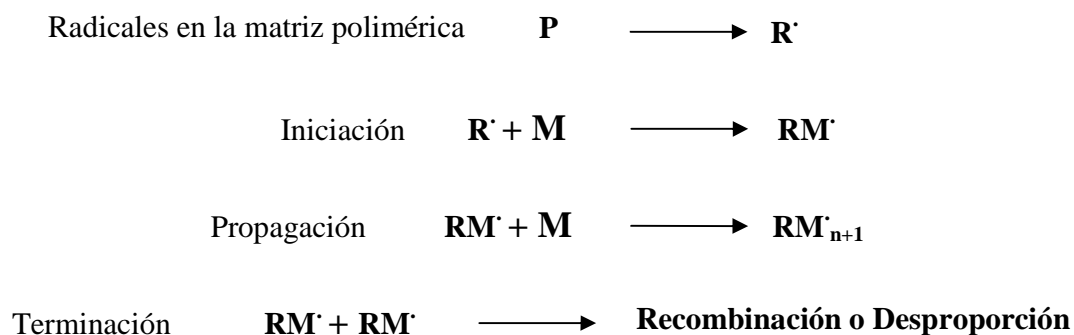
La molécula con energía de excitación de 8 a 15 eV se descompone en radicales:



Análogamente las moléculas pueden quedar excitadas inicialmente formando M^{**} o P^{**} cuando la energía de irradiación es pequeña para su ionización:



En la irradiación de polímeros se pueden formar varios radicales. Los macro-radicales formados en una matriz polimérica con sitios activos que promueven la iniciación de injerto.



3.4.4. Factores que afectan a los injertos por radiación

La velocidad de polimerización depende de la naturaleza del monómero; por ejemplo el acetato de vinilo polimeriza 100 veces más rápido que el estireno. Así para tener mayor rendimiento $G_{R'(P)} > G_{R'(M)}$ (el rendimiento radioquímica de asociación de radicales del polímero deberá ser mayor que el del monómero), es decir, se requiere un mayor rendimiento de polimerización del monómero que esta injertado (de lo contrario no se lleva a cabo el proceso o el rendimiento es bajo).

Hay varios factores que influyen en la cinética de polimerización en los injertos por radiación. El rendimiento deseado se dará al combinar las diferentes variables involucradas en la polimerización.

Efecto de la intensidad de radiación (I)

A altas intensidades (razones de dosis) la polimerización vía radicales decrece. Debido a la recombinación de los macro-radicales injertados producidos, la velocidad de injerto en muchos casos es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de radiación, $V \sim I^{0.5}$.

Efecto de la dosis (D)

A altas dosis de radiación la velocidad de polimerización se incrementa debido a un proceso de auto aceleración lo cual depende de la naturaleza del monómero y de la intensidad de radiación. Es causada por un incremento de viscosidad en el sistema, ocasionando un posible incremento de la velocidad de terminación, pero no afecta la velocidad de propagación de la cadena (efecto gel, es decir el monómero pasa de un estado líquido a un estado viscoso). La formación de nuevos radicales no se produce solo en el monómero, también en polímeros (en formación). Los radicales poliméricos pueden iniciar una polimerización (auto-catálisis).

Efecto de la temperatura y concentración

La velocidad de polimerización en el injerto se incrementa con la temperatura; en este caso también dependerá de la naturaleza del monómero ya que al llegar a una cierta temperatura combinada con factores como la difusión, concentración, dosis etc., puede haber una homopolimerización. A mayor temperatura se incrementa el por ciento de injerto hasta llegar a una temperatura óptima que no disuelva al copolímero de injerto o a la matriz polimérica. La concentración de monómero dependerá de la velocidad del injerto. También la concentración de monómero utilizada dependerá del método empleado (preirradiación o directo). Para cada caso de injerto se debe buscar una concentración óptima y así evitar utilización de reactivo innecesario.

Efecto del disolvente

En el caso de la irradiación del sistema: polímero-monómero-disolvente (método directo), es importante que la estructura química del monómero y el disolvente sea similar. Los disolventes más usados son: el agua, metanol, etanol, acetona, hexano, tolueno y dimetilformamida. En el caso del método de preirradiación también debe ser compatible el monómero con el disolvente. En ambos casos es muy importante tomar en cuenta que el disolvente empleado debe disolver al monómero, pero no disolver a la matriz polimérica a injertar, ni al copolímero de injerto, y dicho disolvente debe ser capaz de hinchar el polímero a injertar.

Efecto del espesor

En el proceso de injerto de polímeros el incremento depende de la difusión del monómero en la película. El efecto de la difusión del monómero trae como resultado una reducción de la velocidad de injerto de películas gruesas comparadas con películas delgadas.

3.5. RADIACIÓN

La radiación ionizante de alta energía usada para la iniciación de reacciones incluye radiación de radioisótopos naturales y artificiales (α , β , γ), rayos X, haz de electrones y haces de partículas cargadas. La irradiación gamma y los haces de electrones son los que más se emplean en aplicaciones de los procesos de radiación. Las fuentes de radiación pueden ser divididas en 3 grupos:

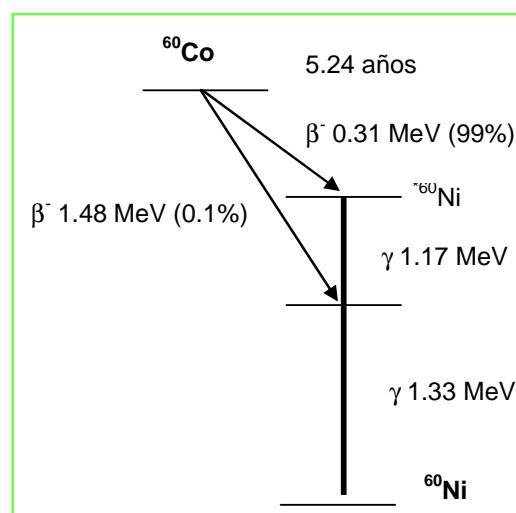
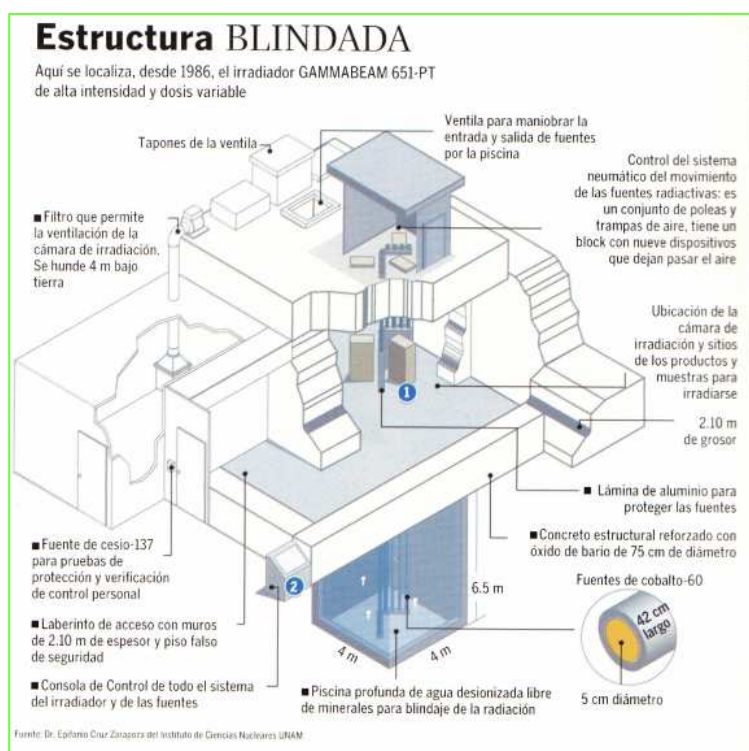
- 1) Isótopos radioactivos artificiales o naturales. Consiste en las fuentes de radiación clásicas tales como radio, radón o artificiales cobalto-60, cesio-137, estroncio-90/Itrio-90.
- 2) Aquellas que emplean algunas formas de aceleradores de partículas. Incluye generación de rayos X, aceleradores de electrones o de varios tipos y aceleradores tales como el Van de Graaff y Ciclotrón usados para generar haces de iones positivos.

3) Reactores Nucleares. Han sido usados también como fuentes de radiación, generalmente de haces de neutrones, aunque ellos solo pueden actuar como una mezcla de radiaciones.

3.5.1. Decaimiento radiactivo del ^{60}Co .¹⁴

El cobalto 60 es un radioisótopo que se caracteriza por emitir energía de en forma de rayos γ y una vida media de 5.272 años. Se le obtiene a partir del cobalto en su estado natural, llamado Cobalto 59, cuando es expuesto a un flujo de neutrones térmicos, por medio de la reacción $^{59}\text{Co} (n, \gamma) \text{Co}^{60}$.

La representación gráfica de la desintegración radiactiva de cada núclido se representa en un esquema de decaimiento. En el esquema 3.10 se muestra el del isótopo ^{60}Co y un esquema del irradiador GAMMABEAM 651-PT del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, con una actividad de 80, 000 Ci en enero de 2007.



Esquema 3.10. Decaimiento radiactivo del ^{60}Co y estructura del GAMMABEAM 651-PT

¹⁴ Manuel Navarrete y Luis Cabrera. "Introducción al estudio de los radioisotopos", ed. 2ª, Ed. Facultad de Química, 1993.

3.5.2. Unidades.

La unidad más conveniente para medir la energía de las radiaciones nucleares es el mega electrón voltio (MeV), que se define como un millón de veces la energía adquirida por un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial de 1 voltio. Un MeV es un equivalente a 1.6×10^{-6} ergios y a 3.827×10^{-14} calorías.

Las unidades más empleadas en irradiación de polímeros son:

Actividad (A), s^{-1} o becquerel (Bq) y Curie (Ci)

Dosis Absorbida (D), $J\ kg^{-1}$ o gray (Gy), rad

Rapidez de dosis o **intensidad** (I), $J\ kg^{-1}\ s^{-1}$ o $rad\ s^{-1}$

Dosis equivalente (H), sievert (Sv) o rem

Rendimiento radioquímico G(X) $mol\ J^{-1}$ o $\mu mol\ J^{-1}$, valor en unidades de moléculas por 100 eV.

La **dosis absorbida** es la cantidad de energía que la radiación deposita en la unida de masa del material irradiado. La dosis absorbida D es el cociente de dE entre dm, donde de es la energía promedio depositada por la radiación ionizante en una porción de materia con masa dm: $D = dE/dm$. La unida es J/Kg y el nombre especial para esta unidad es el gray (Gy):

$$1Gy = 1\ J/Kg; 1Gy = 100\ rad; 10\ kGy = 1\ Mrad$$

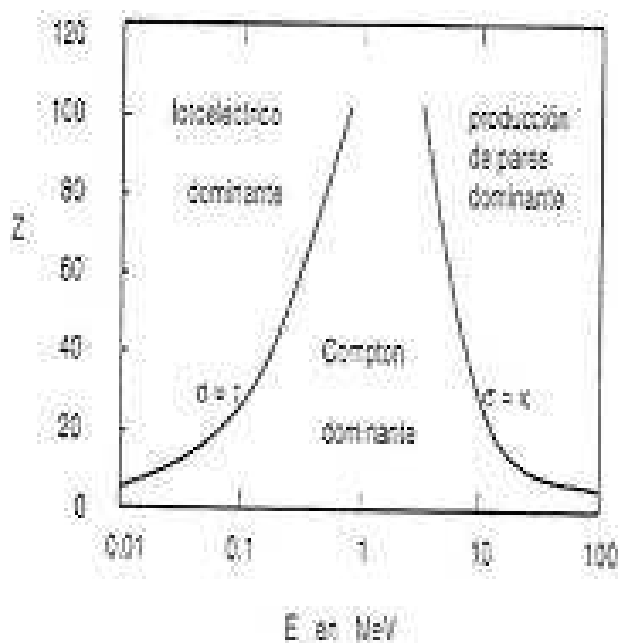
$$y 1\ Ci = 3.7 \times 10^{10}\ s^{-1}$$

3.5.3. Interacción de la radiación γ con la materia.

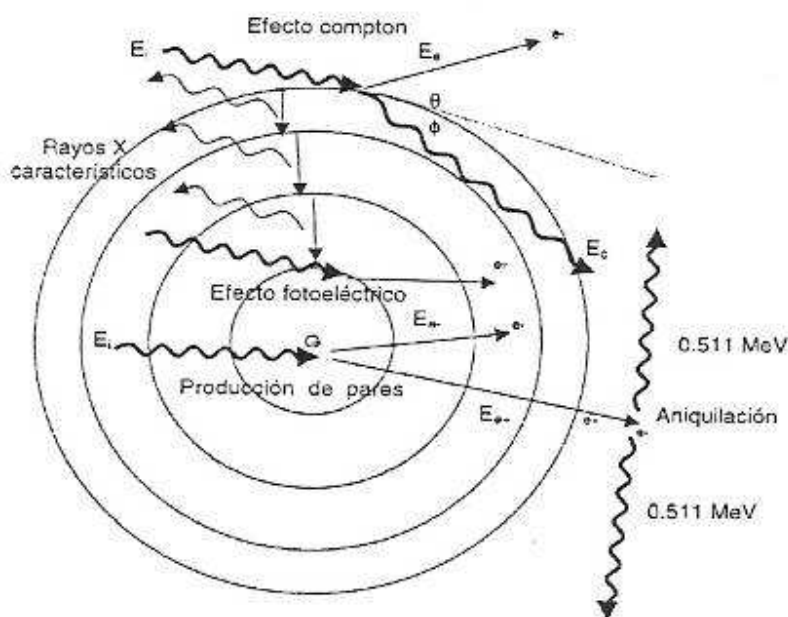
Cuando la radiación ionizante atraviesa un material sufre una interacción, en la cual a la vez que produce un efecto sobre los átomos, es afectada por estos y cambian sus propiedades. Los cambios observados en ambos sujetos de la interacción dependen tanto del tipo de radiación, como de las características de la materia involucrada y de los átomos que la constituyen.

Las radiaciones γ carecen de carga eléctrica, por lo tanto, no sufren desviaciones en su trayectoria como producto de la acción de campos eléctricos de núcleos atómicos o electrones. Tales características le permiten ser capaz de traspasar grandes espesores de material y de ionizar directa o indirectamente las sustancias que encuentra en su recorrido. Un rayo γ es capaz de sacar un electrón de su orbita atómica. El electrón arrancado producirá ionización en nuevos átomos circundantes, lo que volverá a suceder hasta que se agote toda la energía de la radiación gamma incidente.

Los principales mecanismos de interacción son: Efecto fotoeléctrico (σ), Efecto Compton (τ) y Producción de pares (κ). La importancia relativa de los tres procesos depende de la energía del fotón (E) y del número de protones (Z) del material con el que sufre la interacción, en el esquema 3.11 se muestran las regiones en las que predomina cada tipo de interacción, en función de las variables mencionadas, las curvas representan la combinación de valores E y Z para las que la probabilidad de los dos tipos de interacción es la misma. La probabilidad de que un fotón produzca alguno de los efectos se llama sección transversal para este efecto, para el fotoeléctrico se representa con la letra griega τ , para el Compton con σ y para Producción de pares con κ (esquema 3.12).



Esquema 3.11. Tipo de interacción de la radiación γ con la materia en función de Z y E



Esquema 3.12. Tipo de efecto por la interacción de la radiación gamma con un átomo

Efecto fotoeléctrico. Ocurre cuando un fotón transfiere toda su energía a un electrón atómico de una capa interna. Si la energía suministrada es superior a la energía de ligadura del electrón al átomo, es expulsado. Si el lugar vacante es ocupado por un electrón externo, se puede liberar la energía sobrante en forma de un rayo X (fenómeno de fluorescencia) o expulsar un electrón periférico (efecto Auger). El efecto fotoeléctrico es el predominante de rayos X con energías menores a 60 KeV cuando atraviesan Al y menores a 600 keV si Pb es el medio de absorción.

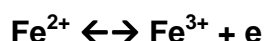
Efecto Compton. Ocurre cuando el fotón incide y cede parte de su energía a un electrón periférico. El resultado es un fotón de menor energía y un electrón desviado de su orbita. El efecto compton predomina para energías de rayos X entre 60 keV y 1.5 MeV en Al y 600 KeV y 5 MeV en Pb.

Creación de pares. Consiste en la transformación de un rayo γ con energía superior a 1.02 MeV, en un par electrón-positrón, por la interacción del fotón con el campo magnético del núcleo. Para que se produzca debe haber un núcleo o electrón cerca, para que se cumplan los principios de conservación de la energía y el impulso. La producción de pares es el principal mecanismo de interacción para energías mayores al límite donde se produce principalmente el efecto compton.

3.5.4. Dosimetría.

Existen diversos procedimientos para medir la dosis absorbida. Estos métodos se clasifican en absolutos y secundarios.¹⁵ Un dosímetro se considera absoluto si se puede construir y usar en forma subsecuente para medir la energía absorbida sin necesidad de calibrarlo en un campo de radiación conocido; la calorimetría y la ionización en gases son ejemplos de éstos. Entre los principales dosímetros secundarios, es decir que deben ser calibrados para medir la energía absorbida, se encuentran los químicos y los de estado sólido.

En los dosímetros químicos la dosis absorbida es determinada a partir de un cambio químico producido por irradiación. El valor de G para la reacción o productos medidos debe ser conocido. Los dosímetros de Fricke (40-400 Gy) o Fricke modificado (10^3 - 10^6 Gy) miden el cambio químico de la reacción de oxidación y son los más empleados para llevar a cabo la dosimetría de un irradiador de ^{60}Co , a través de la reacción:



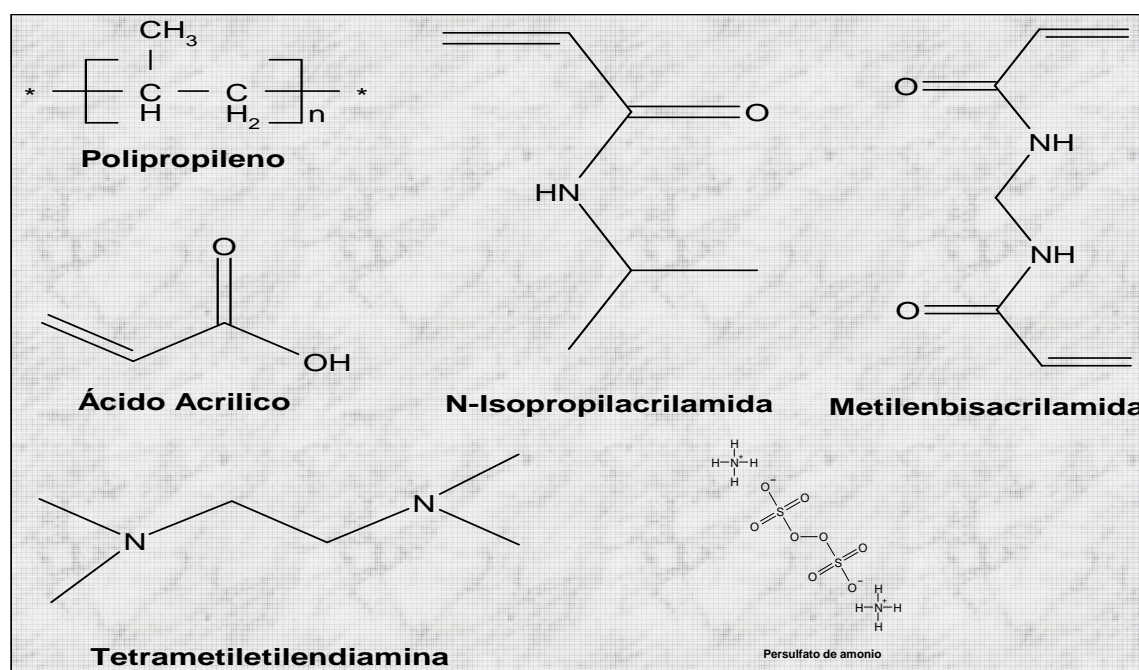
¹⁵ Juan Azorin Nieto, Cuadernos del ININ: dosimetría termoluminiscente, ed. 2ª, 1987.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES Y REACTIVOS

En el esquema 4.1 podemos observar las estructuras químicas de los reactivos y materiales empleados, los cuales fueron los siguientes:

- Películas de polipropileno isotáctico (PEMEX, México) cortadas en 1.2 cm x 4 cm con 71% de cristalinidad y 60 µm de grosor.
- Ácido acrílico (AAc), Aldrich Co (USA), destilado a vacío para eliminar el inhibidor.
- N-Isopropilacrilamida (NIPAAm), Aldrich Co (USA), purificada por recristalización con una disolución 50/50 % vol de hexano/tolueno (Sigma Aldrich Co., USA).
- N, N'-Metilénbisacrilamida (MBAAm), Aldrich Co (USA), usado como fue recibido.
- N, N, N', N''-Tetrametiletilendiamina (TEMED), de la marca Aldrich Co, USA, usado como fue recibido.
- Persulfato de amonio (PSA), Sigma-Aldrich Co (USA), usado como fue recibido.

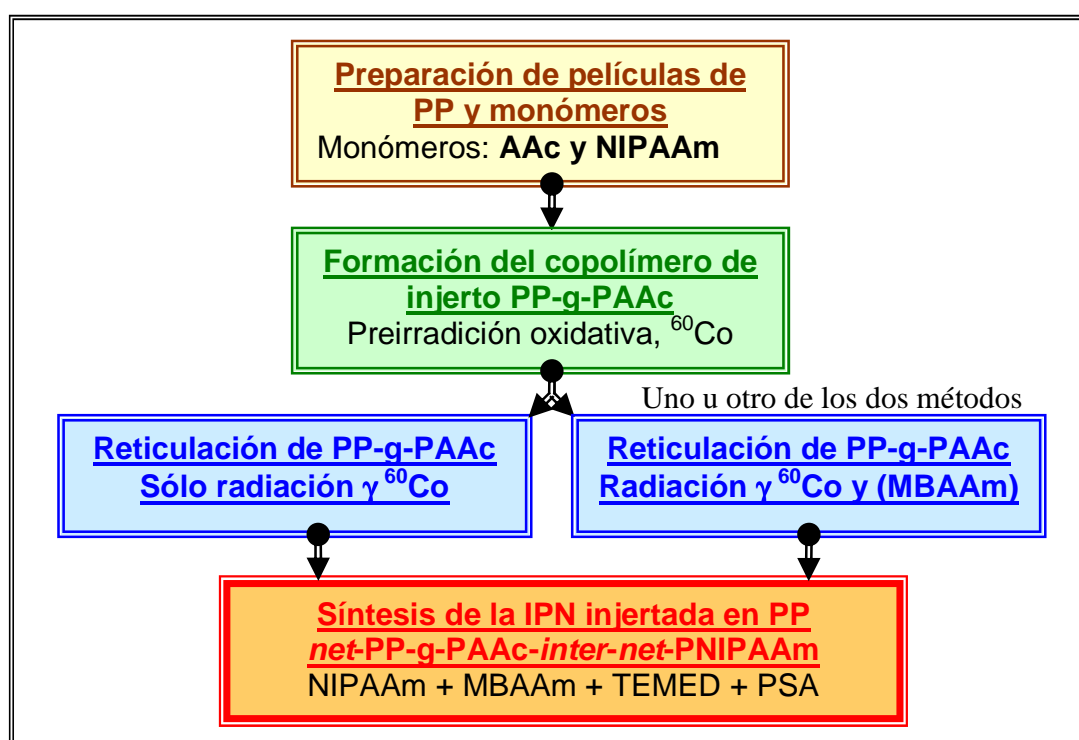


Esquema 4. 1. Estructuras químicas

4.2. EXPERIMENTACIÓN EN GENERAL Y PURIFICACIÓN DE REACTIVOS

En el esquema 4.2, se muestra el trabajo general realizado. La parte experimental esta dividida en 5 bloques principales:

- Preparación de las películas de PP y purificación de los monómeros.
- Formación del copolímero de injerto PP-g-PAAc.
- Reticulación del copolímero de injerto PP-g-PAAc, con o sin agente entrecruzante.
- Síntesis de la red polimérica interpenetrada.



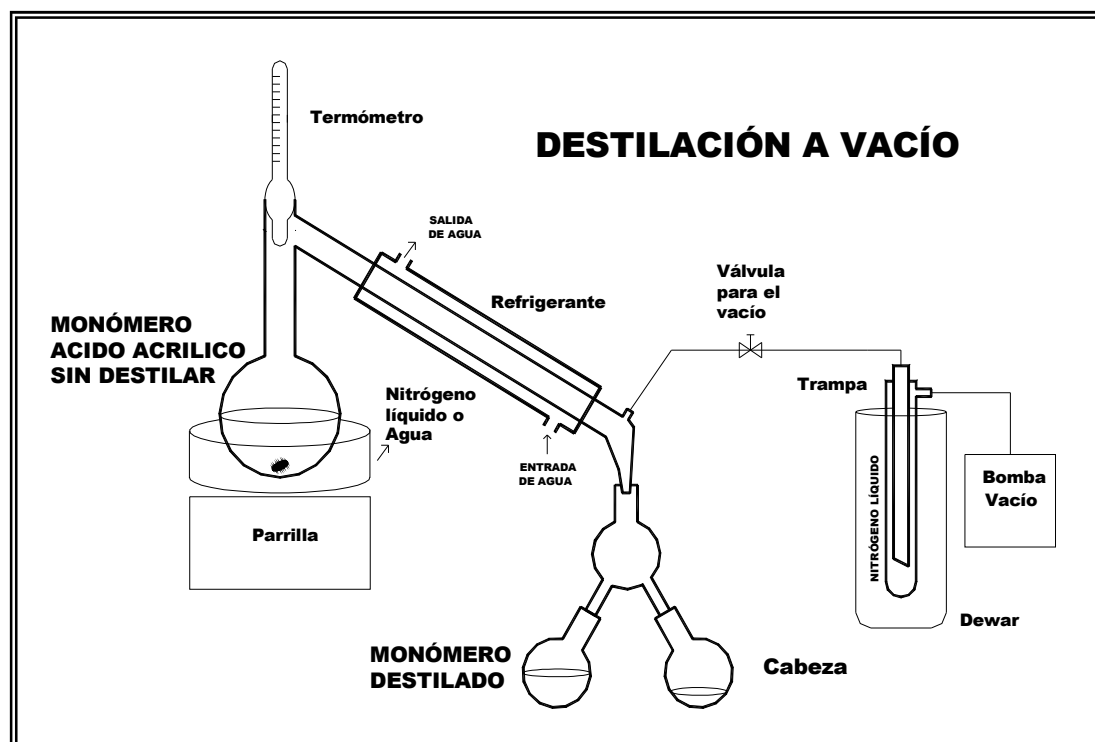
Esquema 4. 2. Diagrama de bloques general de la parte experimental

En cuanto a la caracterización del material, durante la experimentación las películas fueron caracterizadas en su tiempo de hinchamiento limite, hinchamientos en el equilibrio vs pH y temperatura, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido e infrarrojo. El pH crítico fue obtenido mediante el hinchamiento vs pH y la temperatura de solución crítica (LCST) determinado el hinchamiento vs temperatura y DSC. También se obtuvieron la sensibilidad a la temperatura (S_T) y pH (S_{pH}).

4.2.1. Destilación a vacío del ácido acrílico

El ácido acrílico es purificado a través de una destilación a vacío, 3 mm Hg y 26°C (esquema 4.3), con el objetivo de eliminar las impurezas y el inhibidor, siguiendo estos pasos:

- Congelar con nitrógeno líquido el ácido acrílico contenido en un matraz de fondo redondo y no exceder del 50% de su volumen.
- Encender la bomba de vacío y abrir la válvula para aplicar el vacío (10 min).
- Descongelar el monómero, poniendo agua en un recipiente debajo del matraz de fondo redondo.
- Encender la parrilla para agitar el monómero y verificar que en el refrigerante circule agua de enfriamiento.
- Una vez que empiece a destilar y que se vea transparente el destilado, cambiar el matraz en donde va la cabeza, por el que va a recibir el destilado.
- Una vez destilado el monómero, vaciarlo en un frasco color ámbar, ponerle la tapa, sellarlo con papel parafilm y refrigerarlo hasta su uso.



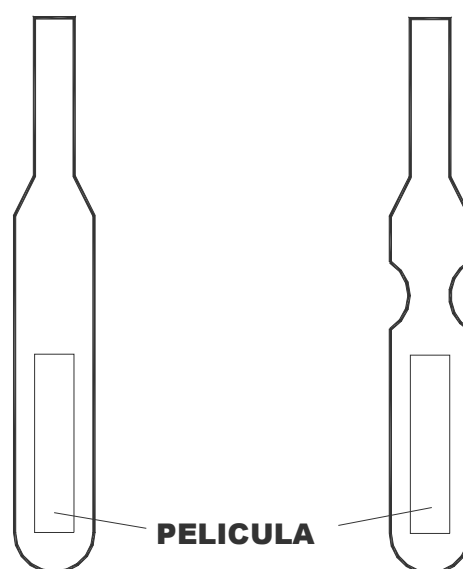
Esquema 4. 3. Destilación a presión reducida del ácido acrílico

4.2.2. Preparación de las películas de polipropileno y ampolletas

Las películas de polipropileno de 60 μm de espesor, fueron cortadas en piezas de 1.2 cm x 4 cm. Una vez cortadas, fueron lavadas con metanol (haciendo de 2 a 3 cambios de éste) y agitadas durante 24 horas. Después se secaron a vacío y colocadas en bolsas de PP hasta su uso.

El recipiente en el cual se llevan cabo todas las reacciones de polimerización, es la ampolleta (esquema 4.4 izquierda). Ésta debe estar bien hecha (sin fugas y unido al fundir el vidrio) para evitar que no se rompa cuando va a ser usada. Un tubo de vidrio de alrededor 10 cm de largo y 0.5 de diámetro, es unido a un tubo de ensaye (ambos materiales deben ser de la marca Pyrex USA), empleando una técnica de soplado de vidrio. Para fundir los materiales y poderlos unir, se utiliza una flama que contiene una mezcla de gas LP y oxígeno, alcanzando una temperatura de alrededor de 700°C.

AMPOLLETAS DE TUBO PYREX



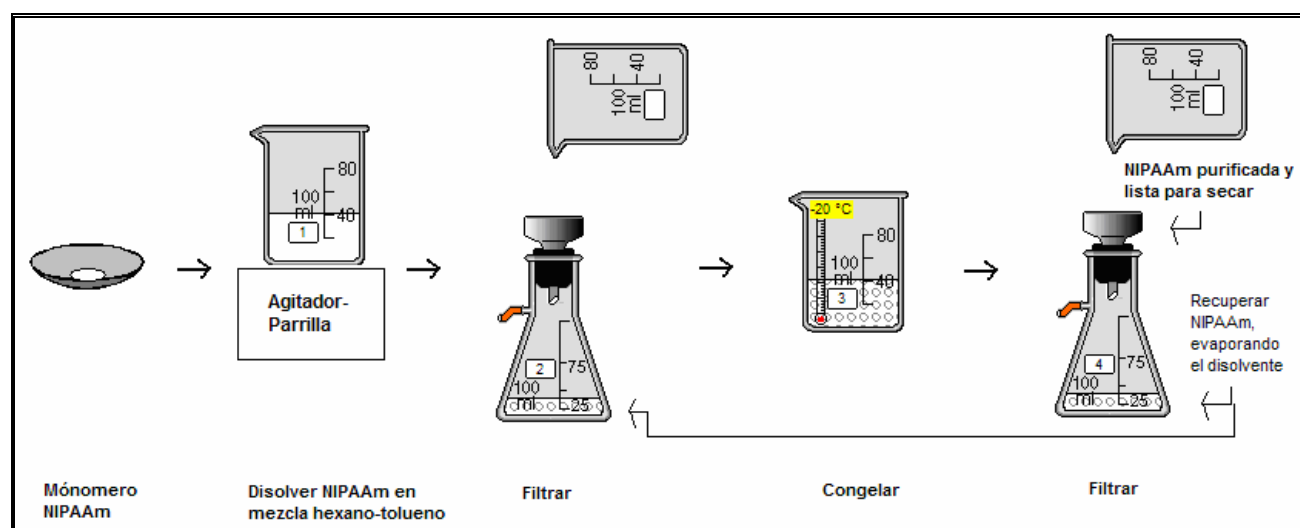
Esquema 4. 4. Ampolleta de tubo Pyrex USA.

Cuando la redes poliméricas interpenetradas son sintetizadas, se usa una ampolleta, a la cual se le disminuye el diámetro casi a la mitad de la ampolleta (esquema 4.4. derecha).

4.2.3. Purificación del monómero N-isopropilacrilamida

El monómero N-Isopropilacrilamida se encuentra en estado sólido y se purifica recristalizando y siguiendo éstos pasos (esquema 4.5):

- 1) Colocar en un vaso de precipitados 6 mL de una mezcla 1:1 hexano-tolueno por cada 1 g de monómero, calentar (no pasar de 40°C) y agitar. Agregar el monómero poco a poco hasta disolverlo.
- 2) Si tiene impurezas, filtrarlo en un matraz kitasato conectado al vacío, usando un embudo de tamaño de poro pequeño.
- 3) Enfriar en el congelador por 24 horas para que cristalice.
- 4) Filtrar nuevamente, para separar el monómero cristalizado y repetir los pasos desde el 1 dos veces más.
- 5) Una vez recristalizado, filtrarlo, colocarlo en un contenedor (previamente pesado) y ponerlo en un desecador durante 48 horas para su secado.
- 6) Una vez seca la NIPAAm, pesarla para obtener el rendimiento y sellar con papel parafilm.
- 7) La mezcla de hexano-tolueno dentro de cada matraz que todavía contiene un poco de NIPAAm y las impurezas, se evapora para recuperar la NIPAAm que quedó ahí.

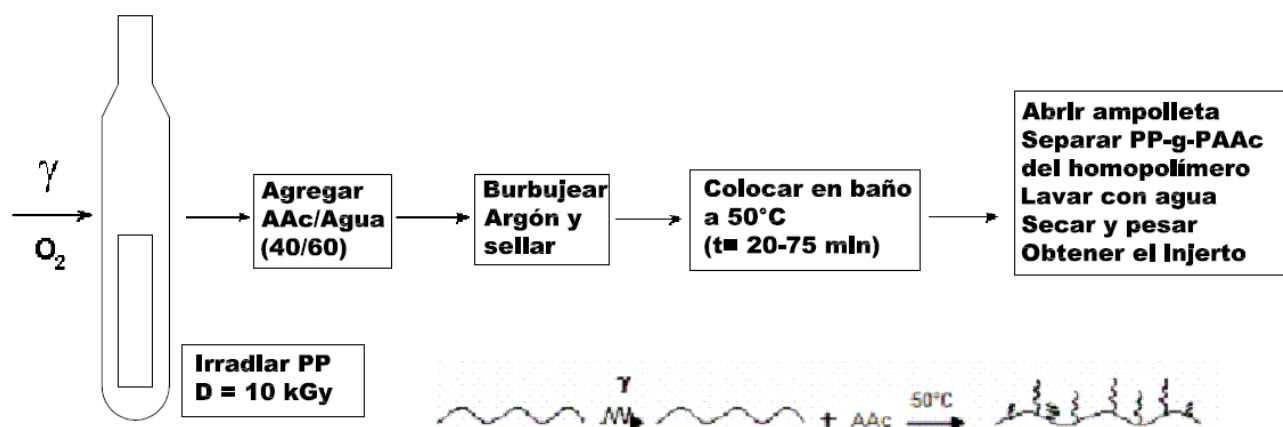


Esquema 4.5. Purificación por recristalización del monómero NIPAAm

4.3. FORMACIÓN DE COPOLÍMERO DE INJERTO DE PP-g-PAAc MEDIANTE EL MÉTODO DE PREIRRADIACIÓN OXIDATIVA.

Una vez hecha la ampolleta con la película de polipropileno dentro y previamente pesada, se procede de la siguiente manera (esquema 4.6):

- Se manda a irradiar en presencia de aire a una dosis de 10 kGy y en la intensidad de trabajo (2.66 kGy/h el 25-Oct-2005).
- Una vez irradiada la película de PP, no deben pasar más de 24 horas para llevar a cabo el injerto. Se agregan a la ampolleta 7 mL de una disolución monómero-disolvente (AAc-H₂O) de concentración 40% vol. de AAc en agua, para poder cubrir con este volumen toda la película.
- Se burbujea las ampolletas con argón durante 20 minutos para eliminar el aire presente en la ampolleta, después de esto se sella inmediatamente.
- Una vez que la ampolleta fue desgasificada y sellada, se procede a injertar la película de PP con AAc. Para esto, se coloca la ampolleta en un baño maría a una temperatura de 50°C durante el tiempo deseado.
- Se abre la ampolleta, se separa el homopolímero formado del injerto PP-g-PAAc y se lava con agua destilada haciendo por lo menos 4 cambios de la misma hasta eliminar por completo el homopolímero y el monómero residual.
- La película se seca al vacío aproximadamente 48 horas y se pesa, por diferencia de pesos se establece el porcentaje de injerto: % injerto = $(W - W_0) / W_0 \times 100$ [=] % peso, donde, W es el peso final de la película injerta (PP-g-PAAc) y W₀ es el peso inicial del PP.



Esquema 4.6. Formación del copolímero de injerto PP-g-PAAc

4.4. RETICULACIÓN DE PP-g-PAAc MEDIANTE RADIACIÓN γ , CON Y SIN AGENTE RETICULANTE MBAAm.

Para poder llevar a cabo la reticulación del injerto de PP-g-PAAc, fueron usados dos métodos de reticulación. Irradiando con radiación gamma el injerto en medio acuoso y agregando o no un agente entrecruzante.

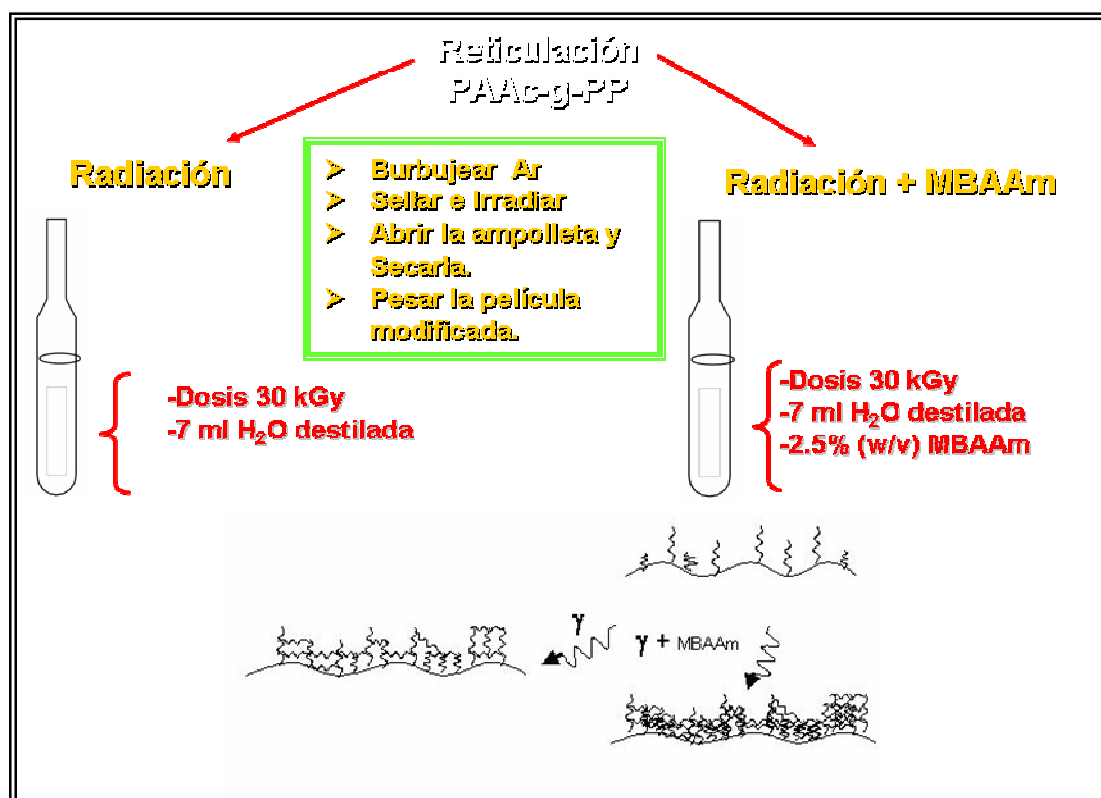
1) Reticulación con radiación gamma

- a) Colocar el copolímero de injerto (de peso conocido) en una ampolleta y agregar 7 mL de agua destilada.
- b) Burbujear argón durante 20 minutos, sellar y mandarla irradiar a una dosis de 30 kGy, la intensidad usada fue 2.86 kGy/h el 25-oct-2005.
- c) Abrir la ampolleta, agitar con agua destilada por 24 horas y secarla a vacío.
- d) Pesar la película modificada (no debe variar el peso) antes de su uso para el siguiente paso.

2) Reticulación con radiación gamma y en presencia el agente entrecruzante MBAAm

- e) Colocar el copolímero de injerto (de peso conocido) en una ampolleta y agregar 7 mL de una disolución acuosa de MBAAm al 1.5 % peso/vol.
- f) Burbujear argón durante 20 minutos, sellar y mandarla irradiar a una dosis de 30 kGy, la intensidad usada fue 2.86 kGy/h el 25-oct-2005
- g) Abrir la ampolleta, enjuagar con agua destilada por 24 horas y secarla a vacío.
- h) Pesar la película modificada (aumenta un poco el peso) antes de su uso para el siguiente paso.

En el esquema 4.7 podemos observar los pasos para la reticulación del copolímero de injerto PP-g-PAAc en medio acuoso y con y sin presencia del agente entrecruzante MBAAm.



Esquema 4.7. Reticulación del copolímero de injerto PP-g-PAAc mediante dos métodos

4.5. SÍNTESIS DE LA RED POLÍMERICA INTERPENETRADA

La segunda red de PNIPAAm (esquema 4.8) fue sintetizada dentro del copolímero de injerto PP-g-PAAc reticulado a través de una polimerización y reticulación química vía radicales libres, usando TEMED y PSA como el iniciador redox y MBAAm con agente reticulante, y basándose en la polimerización exitosa de hidrogeles de PNIPAAm, hechos por Zhang y colaboradores¹.

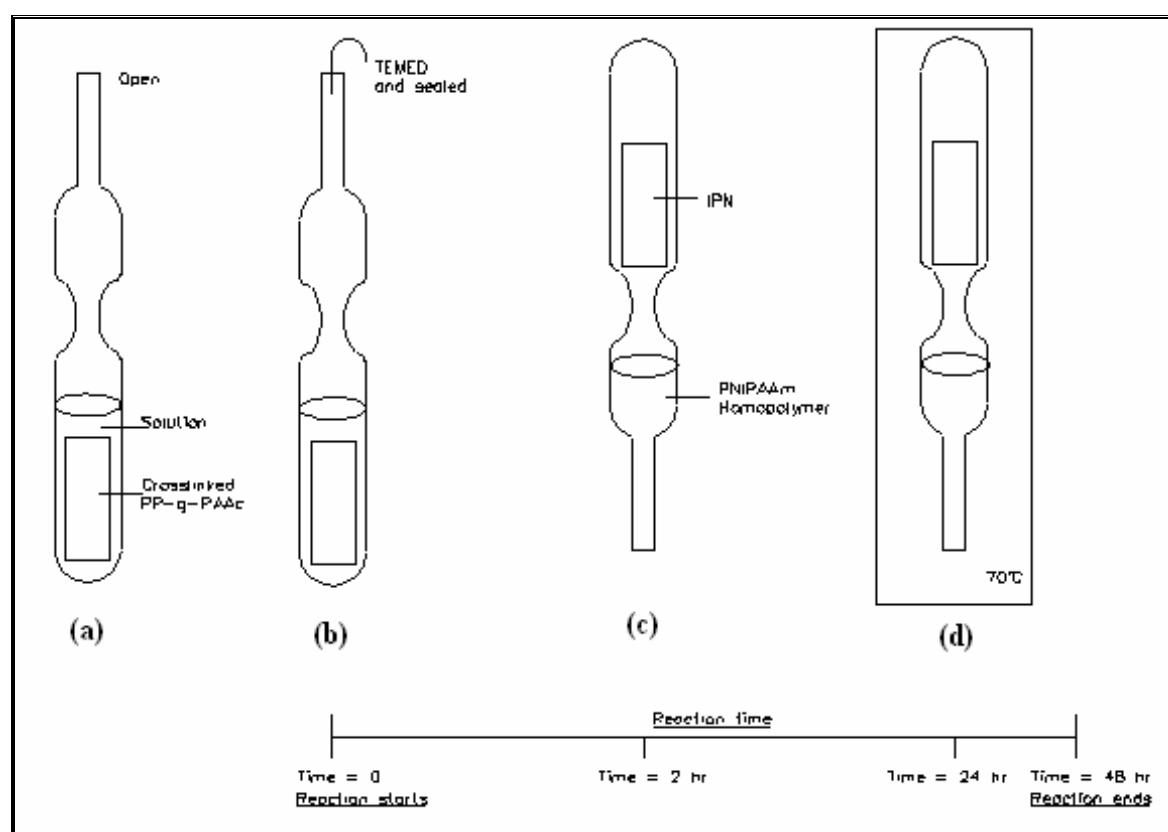
La formación procedió de la siguiente manera:

- La película de PP-g-PAAc reticulada (previamente pesada) fue sometida a variaciones de pH de ácido (25 min) a básico (25 min) 3 veces y lavadas con agua destilada, todo esto para lograr un reacomodo de las cadenas poliméricas y un mayor hinchamiento.

¹ X. Zhang, D. Wu, C. Chu; Synthesis, characterization and controlled drug release of therosensitive IPN-PNIPAAm hydrogels; Biomaterials 2004; vol. 25; pp. 3793-3805.

- El copolímero PP-g-PAAc reticulado fue hinchado con 7 mL de una disolución acuosa de NIPAAm (0.6 M), MBAAm (3% en peso respecto a NIPAAm) y PSA (1.5% en peso respecto a la NIPAAm), dentro de un ampolleta por 24 horas.
- Se agrega TEMED (1.5% en peso respecto a la NIPAAm) a la ampolleta y se selló. Después de 2 horas, se volteó la ampolleta para separar el homopolímero de la película y la polimerización bajo estas condiciones duró 22 horas más. Después, la ampolleta que contiene a la película fue sometida a 70°C por 24 horas y abierta para extraer la red polimérica interpenetrada e injertada en PP.
- La IPN fue lavada con agua destilada durante 24 horas, secada a vacío por 48 horas y pesada. Por diferencia de pesos antes y después de la síntesis, se obtuvo la cantidad de PNIPAAm que fue agregada al injerto PP-g-PAAc reticulado:

$\text{Peso PNIPAAm} = \text{Peso de la IPN} - \text{Peso de la película reticulada antes de formar la IPN}$



Esquema 4.8. Polimerización y reticulación de PNIPAAm: a) Hinchamiento del PP-g-PAAc reticulado con una disolución acuosa de NIPAAm + MBAAm + PSA, b) Adición de TEMED, c) Separación del homopolímero reticulado de la IPN injertada en PP y d) Calentamiento a 70°C.

4.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

En cada paso de la experimentación, las películas fueron caracterizadas en su sensibilidad al pH (S_{pH}) y/o temperatura (S_T), además de su hinchamiento límite, y así obtener el pH crítico y/o temperatura de solución crítica (LCST por sus iniciales en inglés). Su composición química fue determinada por infrarrojo (FTIR-ATR), su morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM) y sus propiedades térmicas por DSC y TGA.

4.6.1. Hinchamiento límite en agua destilada a temperatura ambiente

Para conocer el tiempo mínimo requerido para alcanzar un hinchamiento máximo en la película, se procede a realizar el hinchamiento límite. Los pasos para llevarlo a cabo son los siguientes:

- 1) Pesar la película modificada, previamente seca.
- 2) Colocar la película en un matraz con el medio en el que se va a hinchar, el cual está en un baño maría (marca "ESEVE" y modelo "FC 20"). A partir de ahí se empieza a contar el tiempo.
- 3) Tiempos utilizados: 3 min, 6 min, 12 min, 21 min, 26 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 90 min y 120 min o hasta que el hinchamiento no cambie.
- 4) Iniciar el cronómetro y en cada tiempo planeado en el paso anterior, sacar la película de la solución, sacudirla, quitarle el exceso de agua con papel absorbente, tomar su peso en la balanza analítica y regresarla a la disolución en la que estaba previamente. Todo esto se hace lo más rápido posible.

El porcentaje de hinchamiento fue determinado gravimétricamente por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de hinchamiento} = [(W_f - W_i) / W_i] \times 100$$

donde W_f y W_i son los pesos de la película hinchada y seca, respectivamente.

4.6.2. Hinchamiento como respuesta al pH

Se estudió mediante hinchamientos la sensibilidad al pH de las películas (en su tiempo de hinchamiento límite) en diferentes disoluciones buffer de Na_2HPO_4 /Ácido cítrico, en un intervalo de pH de 2.2 a 8. El pH crítico fue evaluado en el punto de inflexión de la gráfica de porcentaje de hinchamiento vs pH. La sensibilidad al pH (S_{pH}) fue definida como la relación del porcentaje de hinchamiento de la muestra a pH 8 y 2.2:

$S_{\text{pH}} = S_H/S_L$, donde S_{pH} es la sensibilidad al pH, S_H y S_L son los porcentaje de hinchamiento a pH 8.0 y 2.2, respectivamente.

Los pasos a seguir para obtener los porcentajes de hinchamientos son los siguientes:

- 1) Pesar la película modificada, previamente seca.
- 2) Hacer los hinchamiento (en su tiempo limite de hinchamiento) a los siguientes pH: 2.2., 3.0, 3.8, 4.6, 5.0, 5.4, 5.8, 6.2, y 8.0.
- 3) Colocar las disoluciones en las que se va a introducir la película a hinchar en un baño maría, a temperatura ambiente.
- 4) Colocar la película modificada en la disolución con pH 2.2 durante 30 min, sacarla, sacudirla, quitarle el exceso de agua con papel (sanita), pesarla en la balanza analítica, y meterla en la siguiente disolución buffer (3.0) durante 30 min. Repetir los pasos hasta llegar a pH 8.

El porcentaje de hinchamiento fue determinado gravimétricamente por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de hinchamiento} = [(W_f - W_i) / W_i] \times 100$$

donde W_f y W_i son los pesos de la película hinchada al pH sometido y seca, respectivamente.

4.6.3. Pruebas de hinchamiento como respuesta a la temperatura

La termosensibilidad fue estudiada en el intervalo de temperatura de 10° a 50°C mediante hinchamiento (en su tiempo límite) a diferentes temperaturas y en agua destilada (pH 7), disolución buffer de pH 3 y 8. La LCST fue calculada en el punto de inflexión de la gráfica de por ciento de hinchamiento vs temperatura. La termosensibilidad (S_T) se define como la relación del porcentaje de hinchamiento de la muestra a 10°C y 50°C:

$S_T = S_H/S_L$, donde S_{pH} es sensibilidad al pH, S_H es el porcentaje de hinchamiento a 10°C y S_L es el porcentaje de hinchamiento a 50°C.

Los pasos a seguir para obtener los hinchamientos son los siguientes:

- 1) Pesar la película modificada, previamente seca.
- 2) Llevar a cabo los hinchamientos (en su tiempo límite) a las siguientes temperaturas: 10, 20, 30, 32, 34, 36, 38, 40, y 50. Manteniendo constante el medio, puede ser agua destilada o disoluciones buffer a pH 3 y 8.
- 3) Colocar la película modificada en la disolución con temperatura 10°C durante 30 min, sacarla, sacudirla, quitarle el exceso de agua con papel absorbente, pesarla en la balanza analítica, regresarla al medio, cambiar la temperatura a 20°C y dejarla 30 min. Repetir hasta llegar temperatura de 50°C.

El porcentaje de hinchamiento fue determinado gravimétricamente por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de hinchamiento} = [(W_f - W_i) / W_i] \times 100$$

donde W_f y W_i son los pesos la película hinchada a la temperatura sometida y seca, respectivamente.

4.6.4. Otras caracterizaciones

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer PARAGON 500 FTIR-ATR (transformada de Fourier con reflectancia total atenuada) con un ATR de SeZn en contacto con la superficie de la película.

El análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de nitrógeno, fue hecho con un equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE) para determinar la temperatura de descomposición.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue llevada a cabo en un aparato TA Instruments modelo 2010. Se utilizó para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) bajo atmósfera de nitrógeno a un flujo de 60 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un intervalo de -20°C a 220°C; y la determinación de la LCST fue hecha a una velocidad de calentamiento de 1°C/min en un rango de 20°C a 50°C, usando las IPNs previamente hinchadas durante 24 horas a 10°C en agua y pH 3.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue utilizada para obtener micro-imágenes a diferentes ampliaciones en un equipo JEOL modelo JSM 5200, el cual se encuentra en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Antes de recubrir las películas con Au durante 30 segundos, se verifica que estén libres humedad. Para evitar que se quemen los polímeros, se utiliza un voltaje de 20 kV.

4.6.5. Preparación de las disoluciones buffer para los diferentes pH.²

Se seleccionó cierto intervalo de pH para las observar la respuesta de las películas modificadas. Las soluciones buffer que se prepararon varían en el pH debido a la cantidad del par ácido cítrico y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y fueron las siguientes:

- 35.599 g/L para preparar una disolución 0.2 M de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y
- 19.213 g/L para una disolución 0.1 M de ácido cítrico.

² Andrea Diaz Hinojosa; Tesis de Licenciatura: Estudio de la respuesta al pH de un sistema polimérico inteligente formado por el injerto binario de ácido acrílico/N-isopropilacrilamida en politetrafluoroetileno, Facultad de Química, UNAM, México; 2005.

Las cantidades de cada una de las disoluciones para obtener un pH requerido y el pH medido con papel y un potenciómetro (HANNA HI 4212), se muestran en la tabla 4.1.

pH requerido	Ácido cítrico (0.1 M) mL	Na ₂ HPO ₄ ·H ₂ O (0.2 M) mL	pH medido	
			Papel	Potenciómetro
2.2	1.0	49.0	2	2.3
3.0	10.3	39.7	3	3.1
3.8	17.8	32.2	4	3.7
4.6	23.4	26.6	4.5	4.6
5.0	25.8	24.2	5	4.9
5.4	27.9	22.1	5.5	5.4
5.8	30.2	19.8	6	6.2
6.2	33.1	16.9	6.5	6.3
7.0	41.2	8.8	7	7.1
8.0	48.2	1.8	8	8.2

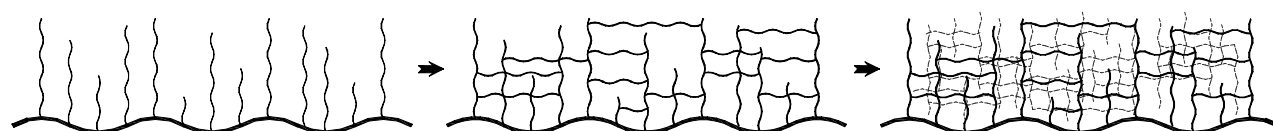
Tabla 4.1. Disoluciones buffer

Un aspecto importante aquí es que para disolver el Na₂HPO₄·H₂O en agua en un matraz aforado, es más complicado que para ácido cítrico. Las disoluciones deben utilizarse de inmediato o almacenar en un refrigerador.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para un mejor conocimiento del comportamiento y estructura del polímero final, se muestra en el esquema 5.1 la formación hipotética de la red interpenetrada secuencial y la estructura química de la primera (PP-g-PAAc reticulado) y segunda (PNIPAAm reticulada) redes poliméricas. Ahí podemos observar las 3 etapas principales para su formación:

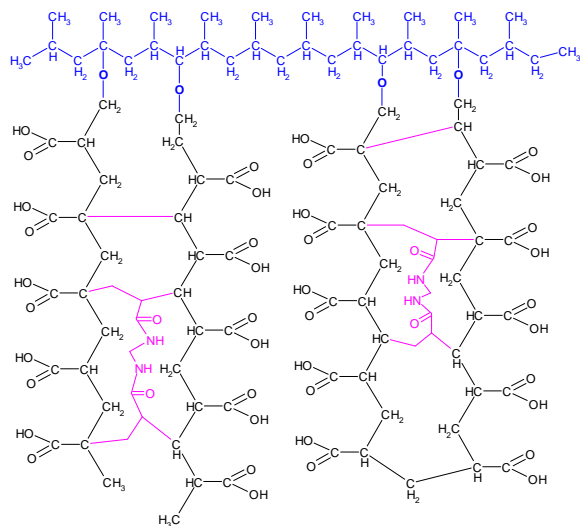
- Síntesis del copolímero de injerto PP-g-PAAc por el método de preirradiación oxidativa.
- Reticulación de PP-g-PAAc mediante radiación, con y sin presencia del agente reticulante MBAAm.
- Polimerización y reticulación de PNIPAAm dentro de la primera red para formar la IPN: *net-PP-g-PAAc-inter-net-PNIPAAm*.



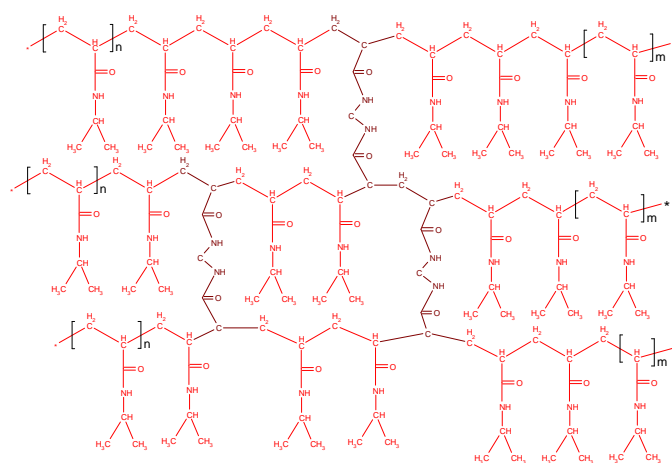
a)

b)

c)



d) 1ª red polimérica: PP-g-PAAc reticulado



e) 2ª red polimérica: PNIPAAm reticulada

Esquema 5.1. a) Copolímero de injerto PP-g-PAAc, b) Reticulación de PP-g-PAAc y c) Red polimérica interpenetrada *net-PP-g-PAAc-inter-net-PNIPAAm*. Estructura química de: d) 1ª red polimérica y e) 2ª red polimérica

Los resultados y su discusión son presentados para cada etapa principal de la investigación realizada.

5.1. Injertos de ácido poli acrílico en polipropileno (PP-g-PAAc)

Gupta y Chapiro¹ lograron formar injertos de PAAc en PE utilizando el método de preirradiación oxidativa con rayos γ ($I = 0.6$ kGy/h) y electrones acelerados (1 o 6 MeV), estudiando la influencia en los injertos de la concentración del AAc (20-80 % vol) con sal de Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (inhibidor de homopolimerización) y ácido sulfúrico; la temperatura (25-70°C); la dosis de preirradiación (20 a 100 kGy); y el almacenaje de las películas preirradiadas (0-500 h); obteniéndose porcentajes de injerto menores al 900%. También explica que el injerto se lleva a cabo en la parte amorfa y de manera esquemática el mecanismo de reacción. Ellos obtuvieron las mejores condiciones para sus injertos: concentración de AAc del 25 % a 60°C e injertos del 430% a las 4 h de reacción, alcanzó una meseta; encontraron que con rayos γ se favorecía la formación de peróxidos e hidroperóxidos. Observaron que para un injerto del 70% se alcanzaba un hinchamiento del 200% en una disolución 0.1 N de KOH; y los injertos se veían fuertemente afectados por el tiempo de almacenaje después de ser irradiados, con lo que a las 40 h se estabilizaba para gammas, pero para electrones acelerados después de ese tiempo ya no se injertaba.

Kaji y otros² obtuvieron injertos (alrededor del 120%) de PE-g-PAAc usando el método de preirradiación oxidativa y electrones acelerados (0.092 Mrad/s). Estudiaron el tiempo de reacción de 0.5 a 16 h, dosis de 10 a 100 kGy, temperatura de 40 a 70°C y también usaron la sal de Mohr para disminuir la formación de homopolímero. El máximo porcentaje de injerto obtenido fue del 75% (100 kGy, 50°C y 50% de AAc), por lo que con el método de irradiación directa se obtienen menos porcentajes de injerto que con el de preirradiación oxidativa, debido a la gran formación de homopolímero.

Palacios³ modificó películas de poli-tetrafluoroetileno (PTFE) en un solo paso con PAAc y PNIPAAm (relación 1 a 1 de los monómeros en agua). Cuando aplicó el método directo obtuvo injertos de alrededor del 5% y mucho homopolímero. Al trabajar con el método de

¹ B.D. Gupta and A. Chapiro; "Preparation of Ion-exchange membranas by grafting acrylic acid into pre-irradiated polymer films-1, grafting into polyethylene 1989; Eur. Polym. J.; vol. 25; No. 11; pp. 1137-1143.

² Kandako Kaji, Yoshinori Abe, Masaki Murai, Noboru Nishioka, and Kouichi Kosai; Radiation-Grafting of Acrylic Acid onto Ultrahigh Molecular, High-Strength Polyethylene Fibers; Journal of Applied Polymers Science 1993; vol. 47; pp. 1427-1438.

³ Omar Palacios González; Tesis de doctorado: Funcionalización de películas de PTFE mediante el injerto binario de NIPAAm y AAc, Facultad de Química, UNAM, México; 2004.

preirradiación oxidativa llegó a injertos del 150% usando $D = 30$ kGy, $I = 2.3$ kGy/h, $T = 50^\circ\text{C}$ y tiempo = 15 horas, reportando LCST entre 20 y 24°C , S_T de 1.4 en agua y S_{pH} de 1.3 para injertos del 65% y 125%. Utilizó PTFE como matriz polimérica por su alta estabilidad química, más que su resistencia térmica (T_m 342°C), con el objetivo de reutilizar el material. La desventaja de este sistema radica en que el material tiende a degradarse con la radiación, perdiendo hasta la mitad de sus propiedades mecánicas a una dosis arriba de 30 kGy en presencia de O_2 . Esta tesis utilizó películas de PP debido a que fueron sometidas a dos irradiaciones de 10 kGy y 30 kGy, por lo que no era conveniente utilizar PTFE y se tendrían problemas de degradación. En cuanto a las reactividades de NIPAAm y AAc, las reportó en 0.38 y 0.95, respectivamente; por lo que la NIPAAm prefiere copolimerizar con AAc y ahí que independientemente de la concentración inicial de los monómeros, la PNIPAAm está presente en el copolímero de injerto con un 75% mol.

Observando los resultados obtenidos por los investigadores mencionados anteriormente, se tomaron ciertas condiciones para la formación del copolímero de injerto PP-g-PAAc. Se propusieron condiciones para la síntesis de los injertos de PAAc, obteniéndose los injertos, y sólo fue necesario hacer la cinética de injerto en función del tiempo, manteniendo constante las demás variables. Los tiempos de reacción fueron 20, 30, 45, 60 y 75 minutos.

Fue utilizado el método de preirradiación oxidativa para la formación del copolímero de injerto de PAAc en PP, evitando los bajos porcentajes de injerto reportados, y se mantuvieron constantes los siguientes parámetros:

- Intensidad de la fuente de $^{60}\text{Co} = 2.66$ kGy/h el 25-Oct-2005
- Dosis = 10 KGy
- Disolución acuosa del monómero AAc = 40% vol
- Burbujeo con Argón = 20 min
- Temperatura de reacción = 50°C
-

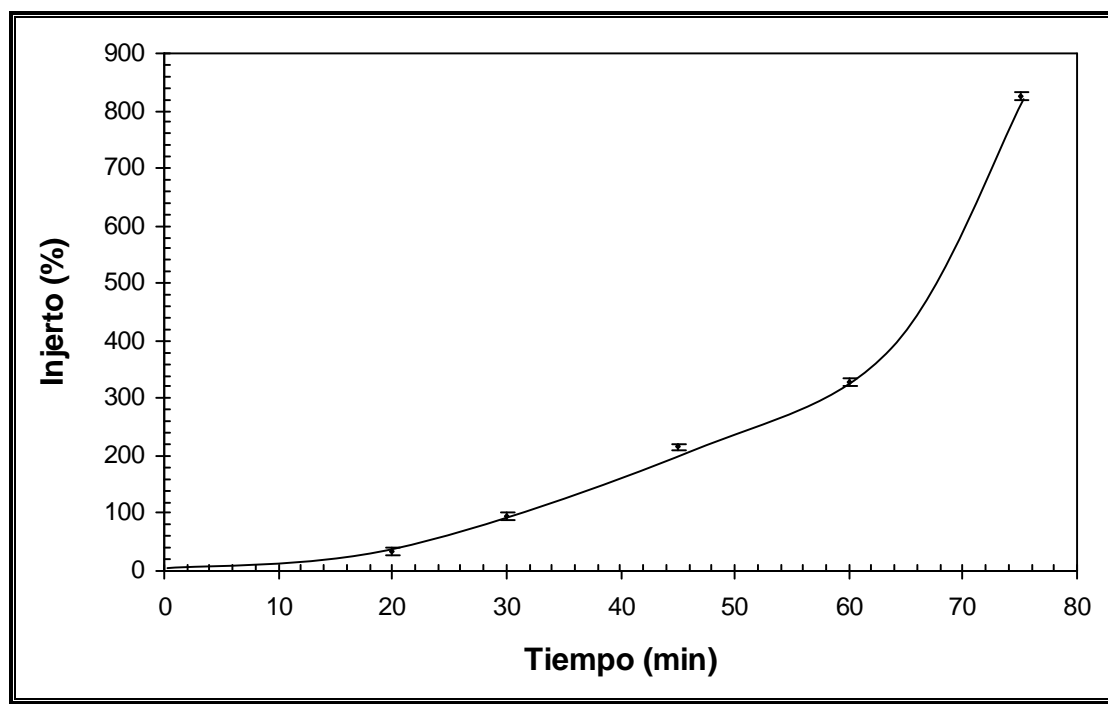
Los resultados de los porcentajes de injerto en función del tiempo para el copolímero de injerto PP-g-PAAc se muestran en la tabla 5.1 y gráfica 5.1. Se observa el comportamiento esperado para injertos de este tipo, a mayor tiempo de reacción mayor porcentaje de injerto y de grosor en la película, lo cual significa que la mayor parte del injerto se lleva a cabo en la

superficie, aunque también una muy pequeña parte en la zona interna de la película cuando aumenta el porcentaje de injerto. Se sabe que el injerto se lleva a cabo en la parte amorfa de la matriz polimérica.⁴

PP-g-PAAc					
Muestra	Peso inicial	Peso final	Injerto	Grosor*	Tiempo
	(g)	(g)	%	mm	min
1	0.0261	0.0350	33	0.06	20
2	0.0258	0.0540	95	0.08	30
3	0.0299	0.0725	215	0.10	45
4	0.0277	0.1202	329	0.12	60
5	0.0277	0.2620	826	0.22	75

Tabla 5.1. Injerto de PAAc en PP en función del tiempo, método preirradiación oxidativa, I=2.66 kGy/h, D=10 kGy, T=50°C, AAc/H₂O 40% vol y error ±6%

*Determinado con un Vernier.



Gráfica 5.1. Injerto de PAAc en PP en función del tiempo: preirradiación oxidativa, I=2.66 kGy/h, D=10kGy, T=50°C, AAc/H₂O 40% vol y error ±6%

⁴ D. W. Clegg, A. A. Collyer, Irradiation effects on polymers, Ed. Elsevier Applied Science, New York 1991.

Comparando los resultados obtenidos en esta tesis y los reportados por los autores antes mencionados que trabajaron con este sistema, siendo la matriz polimérica de PP, se tiene lo siguiente:

a) Con el método directo se forma mucho homopolímero y casi no se forma injerto, según lo visto por Palacios³¹. En este trabajo se obtuvieron injertos muy altos (33% a 20 min y 826% a 75 min) en tiempos más cortos, debido a que no se utilizaron inhibidores del homopolímero, por lo que fue una muy buena elección utilizar el método de preirradiación oxidativa.

b) A 75 min se logran injertos de alrededor del 800% y un grosor de 0.22 mm, por lo que se obtienen injertos mayores (gráfica 5.1) con una menor temperatura y un menor tiempo de reacción, aunque una concentración mayor. Esto se debe a que ellos agregan sal de Mohr a la disolución AAc-agua, la cual inhibe la polimerización. En el caso presentado en esta tesis, la formación de homopolímero juega un papel muy importante, porque en la etapa de terminación este homopolímero en crecimiento puede terminar con la unión de un macro-radical injertado y así contribuir a un mayor porcentaje de injerto. Más adelante se mostrará el mecanismo de reacción para el injerto PP-g-PAAc.

c) En la gráfica 5.1 no se observa una meseta en el porcentaje de injerto al aumentar el tiempo de reacción como en los comportamientos observados por Chapiro, Gupta y Kaji.^{29,30} Si se continuara con el injerto por más horas, el injerto continuaría aumentando y la película creciendo en forma exponencial hasta que se agotará el monómero, pero no es necesario llegar a tales porcentajes de injerto porque después del 200% injerto el PP se modifica de manera que el la película injertada solo tiene el 50% de PP y el 50% de PAAc, con lo que la película de PP inicial habrá perdido gran parte de sus propiedades iniciales. Esto se puede observar a simple vista, pues los injertos se ven un poco más opacos y más rígidos (flexibles a injertos menores al 100%), conforme aumenta el por ciento de injerto. El homopolímero PAAc formado durante el injerto es casi transparente y muy viscoso, en la mayoría de los casos casi muy rígido, siendo difícil separarlo del injerto al lavarlo debido a su gran adhesividad

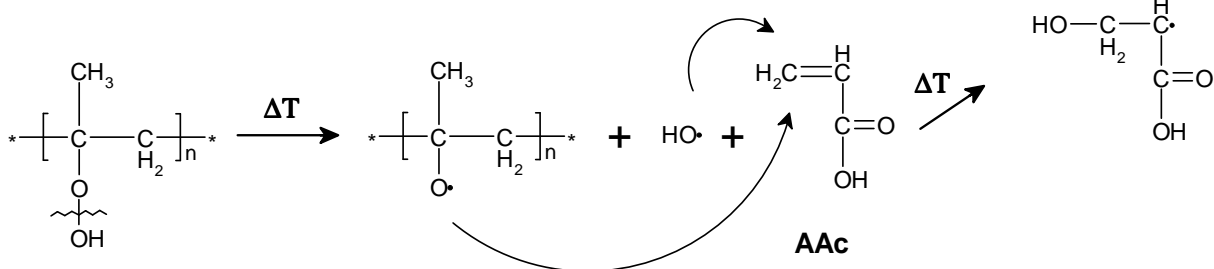
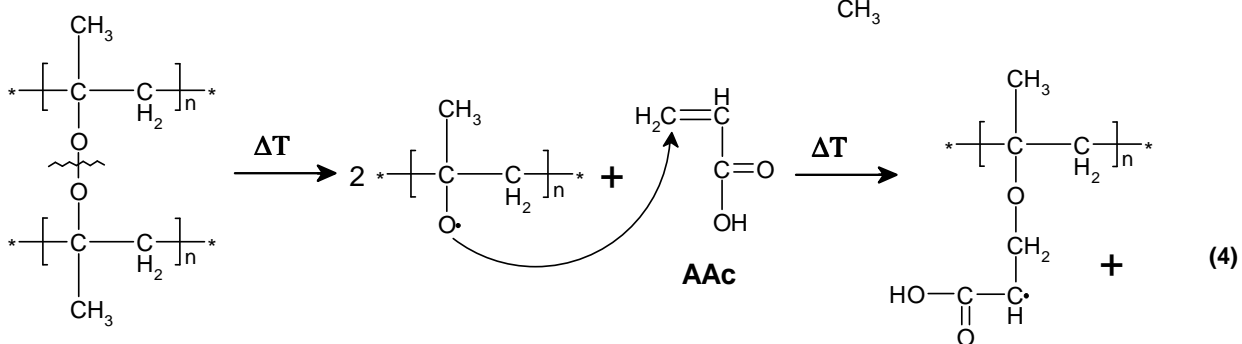
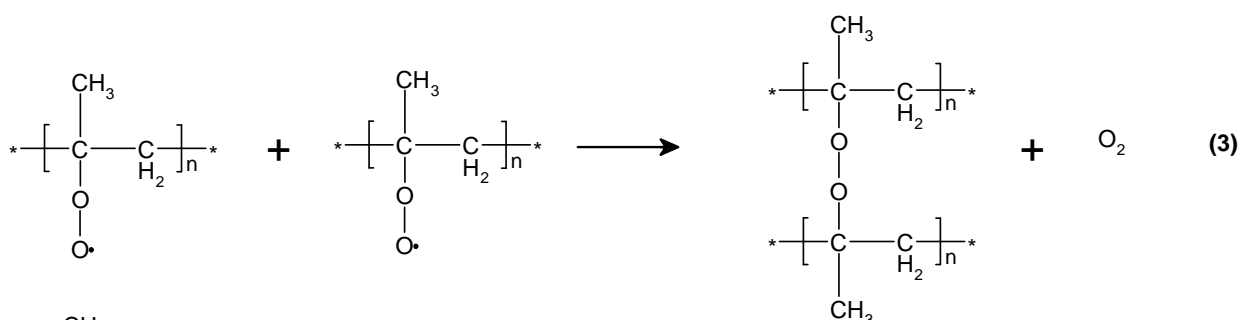
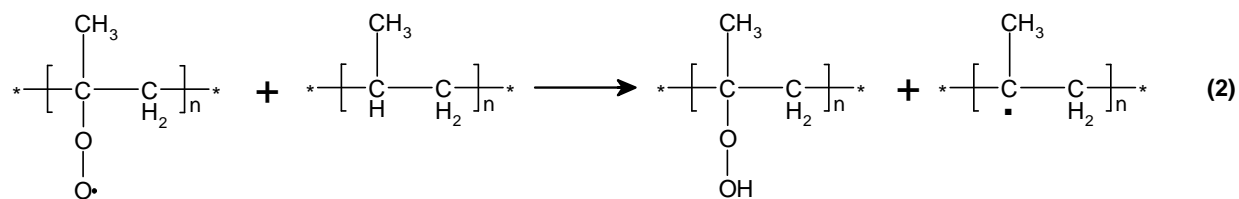
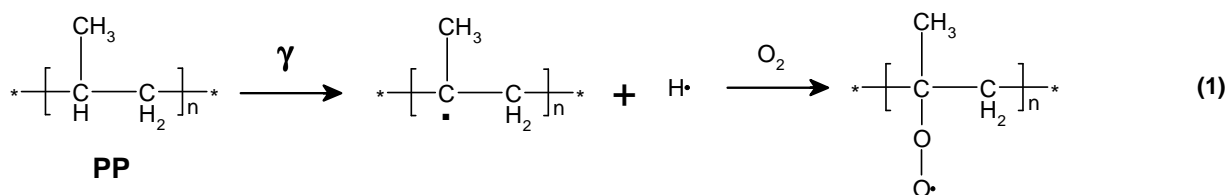
En los esquemas 5.2 y 5.3 se muestran el mecanismo de la reacción para la formación del copolímero de injerto PP-g-pAAc mediante el método de preirradiación oxidativa, con los pasos de iniciación, propagación y terminación. Sólo se incluyen las reacciones principales y lo procede de la siguiente manera:

1, 2 y 3) Formación de radicales en la película de PP con la ruptura homolítica en el carbono terciario C-H debida a su irradiación con rayos gamma (efecto compton), aunque también puede ser el carbono secundario o el metilo pero esta reportado que el rendimiento radioquímica del CH₄ (G_{CH4}) es de 0.07 moléculas/100 eV y el del H₂ (G_{H2}) es de 2.78 moléculas/100 eV, por lo que no es factible la ruptura del grupo metilo.²² También se observa la formación de hidróxidos e hidroperóxidos por la presencia del oxígeno del aire (método de preirradiación oxidativa).

4, 5 y 6) Formación de radicales debido a la ruptura por temperatura de los hidróxidos e hidroperóxidos. La iniciación de polimerización de PAAc y su propagación vía radicales libres para la formación del injerto y homopolímero.

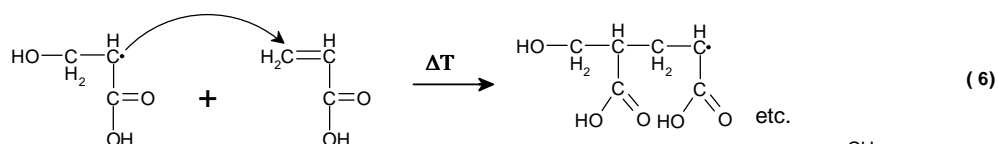
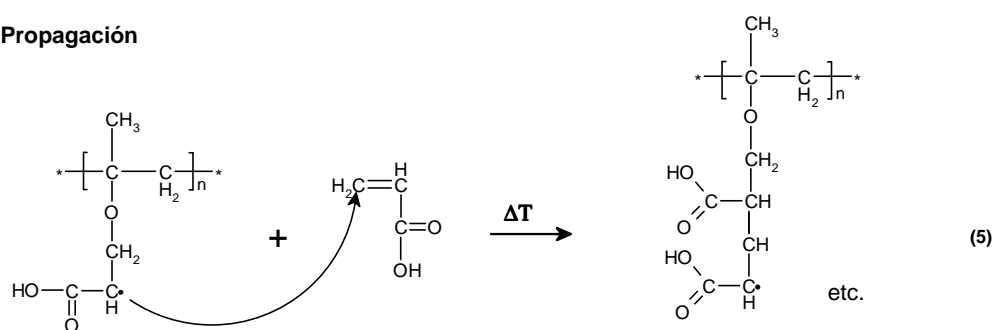
7) Terminación entre dos macro-radicales injertados o del homopolímero. Es importante notar que cuando se termina con 2 macro-radicales injertados, se propicia la reticulación del PAAc, pero si se termina con la unión de un macro-radical injertado y un del homopolímero, no hay reticulación, la cadena polimérica queda libre y hay una contribución al injerto por el homopolímero. Los macro-radicales pueden terminar también por desproporción.

Iniciación

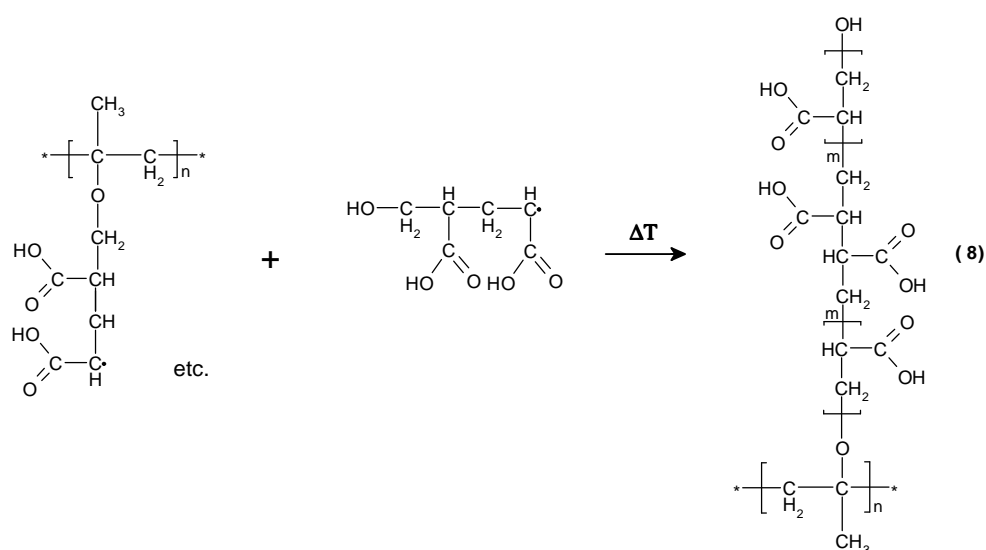
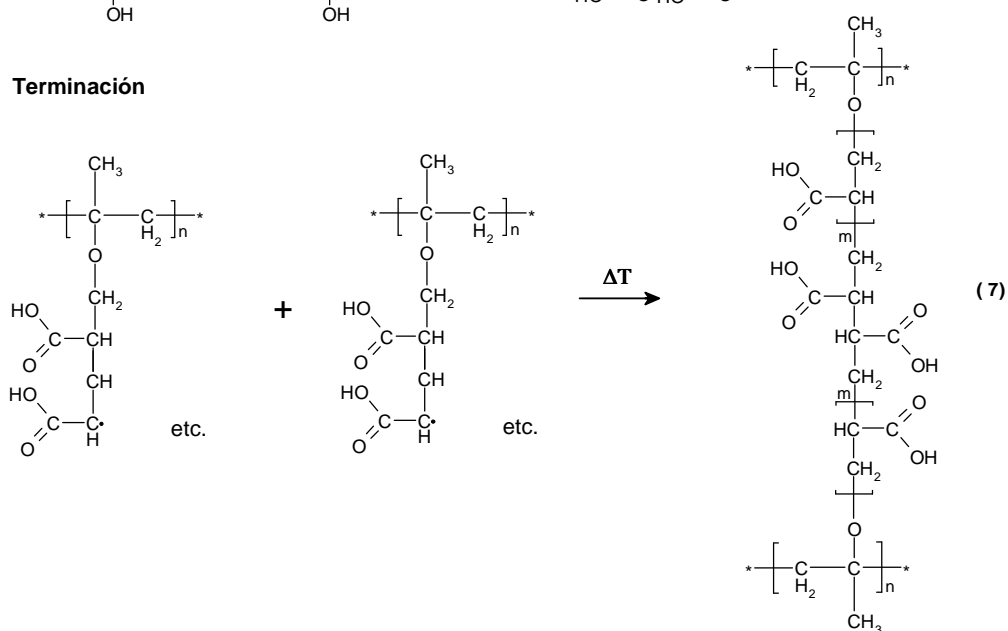


Esquema 5.2. Mecanismo de reacción para el copolímero de injerto PP-g-PAAc, iniciación.

Propagación

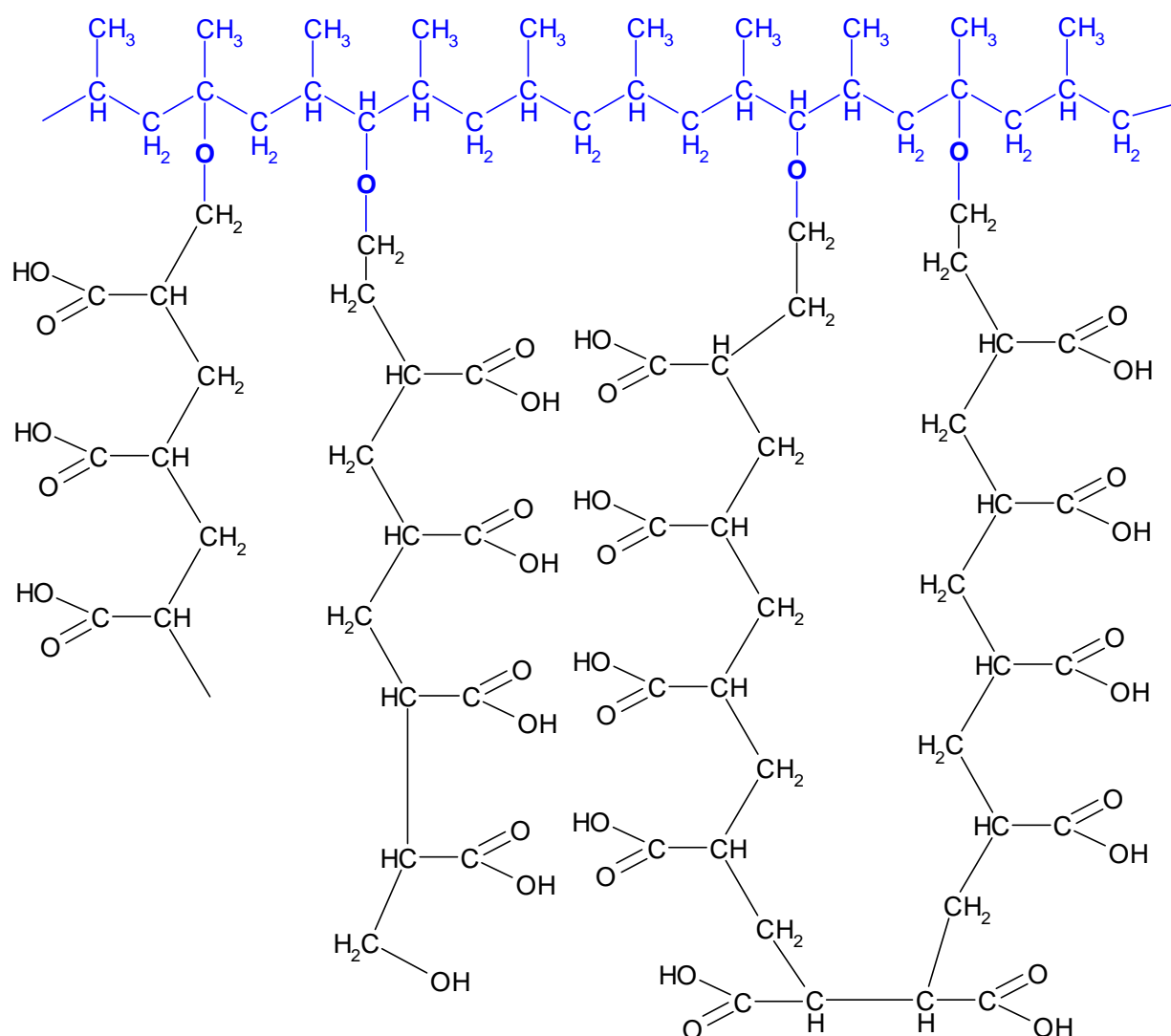


Terminación



Esquema 5.3. Mecanismo de reacción para el copolímero de injerto PP-g-PAAc, propagación y terminación.

Finalmente en el esquema 5.4 se puede observar la estructura química del copolímero de injerto PP-g-PAAc: La unión covalente entre la matriz polimérica de PP y las cadenas de PAAc es a través de oxígenos (éter), debida al rompimiento de los hidróxidos e hidroperóxidos, los cuales forman radicales en la matriz polimérica e inician la polimerización del PAAc injertado. Los injertos presentan cadenas de PAAc de diferentes pesos moleculares y es muy difícil saber su tamaño, debido a que en la polimerización por radicales libres no se puede controlar el peso molecular.



Esquema 5.4. Estructura química del copolímero de injerto PP-g-PAAc

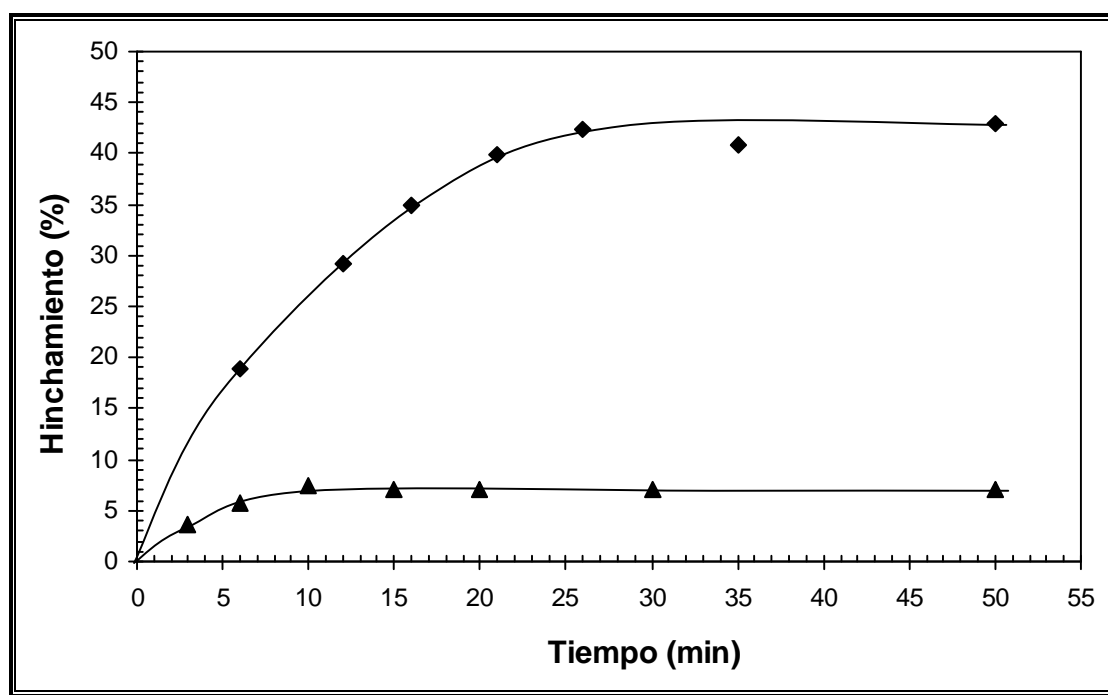
5.1.1 Hinchamiento limite e hinchamiento vs pH para PP-g-PAAc, e influencia del historial de hinchamiento.

Hinchamiento limite

El hinchamiento limite fue estudiado en H₂O, en la tabla 5.2 y gráfica 5.2 podemos observar el hinchamiento máximo para dos diferentes % de injerto, del 31% y 120%, encontrándose 7.1% de hinchamiento a 12 min y 42.3% de hinchamiento a 26 min, respectivamente. A mayor porcentaje de injerto mayor el tiempo, debido a que tarda más en alcanzar el equilibrio una mayor cantidad de PAAc injertado. Para ambos injertos era la primera vez que se les sometía a un hinchamiento.

		Hinchamiento vs tiempo						
Injerto	Peso seca	3 min	6 min	10 min	15 min	20 min	30 min	60 min
31 %	0.0364 g	3.6%	5.8%	7.4%	7.1%	7.1%	7.1%	7.1%
		6 min	12 min	16 min	21 min	26 min	35 min	50 min
120%	0.0633 g	19.0%	29.2%	34.9%	40.0%	42.3%	40.9%	43.0%

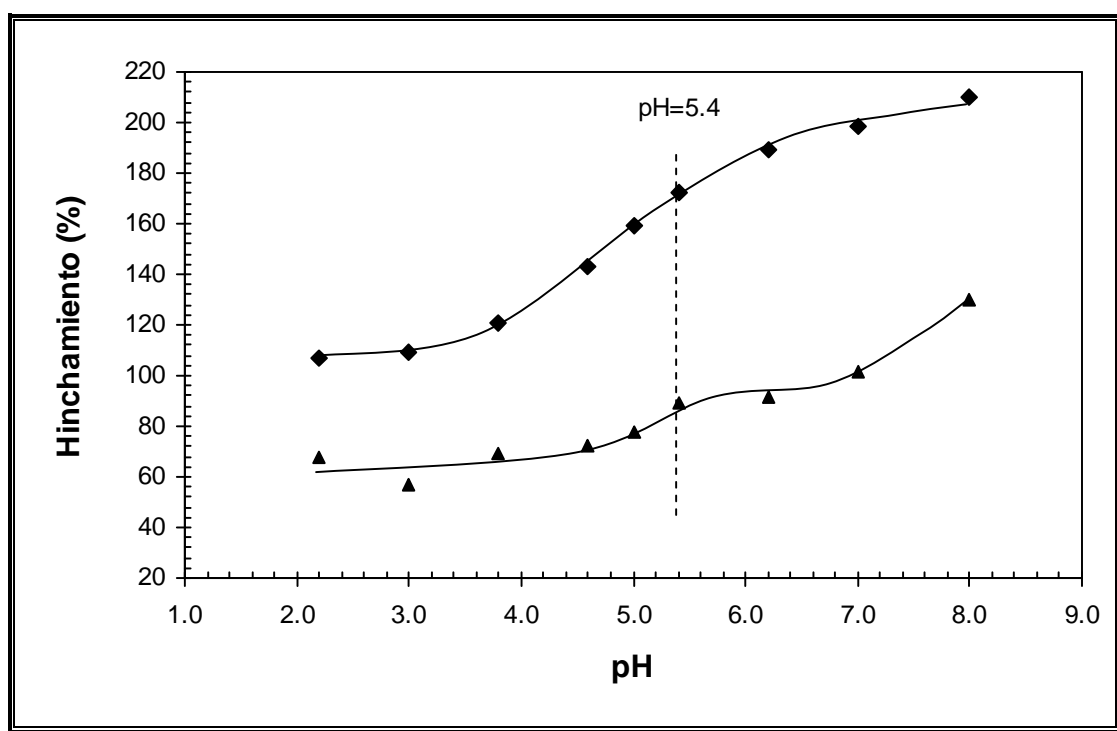
Tabla 5.2. Hinchamiento vs tiempo para injertos de PP-g-PAAc del 31% y 120%



Gráfica 5.2. Hinchamiento limite para dos diferentes % injerto de PP-g-PAAc: (▲▲) 31% y (◆◆) 120%

Respuesta al pH

Para encontrar el pH crítico y S_{pH} , fueron sometidos PP-g-PAAc a variaciones de pH en el intervalo de 2.2 a 8.0. En la gráfica 5.3 se observa el cambio de estado de hidrofóbico (contraído abajo del pH crítico) a uno hidrofílico (expandido arriba del pH crítico) para injertos del 100% y 300%. El punto crítico correspondiendo alrededor de un pH de 5.4, lo cual concuerda con el valor de pH crítico del PAAc reportado (pKa del AAc entre 4.5 y 5).⁵ Este polielectrolito se ioniza arriba del pH crítico, repeliéndose las cadenas poliméricas ya que esta cargado negativamente y así permitiendo una mayor absorción de agua. Los hinchamientos mínimo y máximo fueron 68%-130% y 107%-210% para 100% y 300%, respectivamente, dando una S_{pH} de 2 en ambos casos. Los % de hinchamiento máximo y mínimo son mucho mayores en disoluciones buffer que con agua, debido a la fuerza iónica, lo que ayuda a porcentajes de hinchamiento mayor. Gupta y Chapiro²⁹ reportaron un % de hinchamiento del 200% para PE-g-PAAc (70%) en medio básico, así en ambos resultados los injertos se hinchan a grandes porcentajes, lo cual es de esperarse para los acrilatos, pues son muy hidrofílicos.⁸



Gráfica 5. 3. Hinchamiento vs pH para injertos de PP-g-PAAc del (▲▲) 100% y (◆◆) 300%

⁵ E. Jabbari, S. Nozari; Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution; European Polymer Journal 2000; vol. 36; pp. 2685-2692.

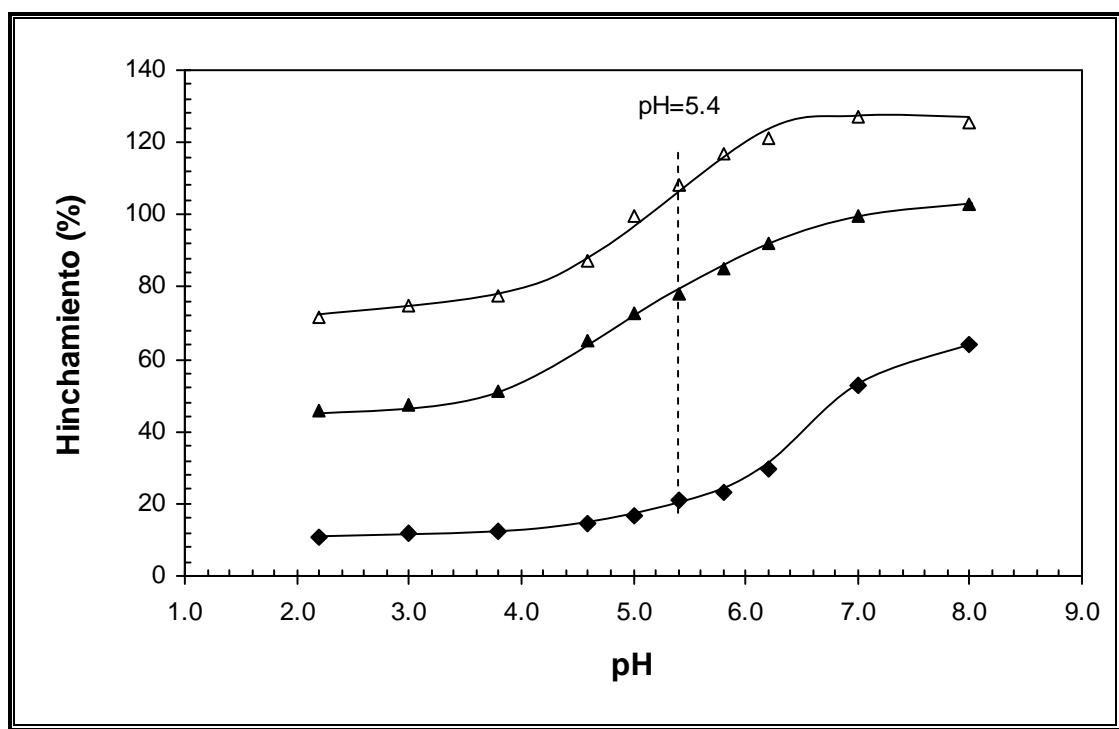
Es importante señalar que el pH crítico y su sensibilidad no varía con el porcentaje de injerto, aunque se ve mejor definido el % hinchamiento vs pH para un injerto del 300% que para uno del 100%, porque hay una mayor cantidad de PAAc en la matriz polimérica y de ahí un comportamiento más parecido al del PAAc solo.

Al obtener un pH crítico y una sensibilidad al pH podemos aceptar que la película de PP fue modificada, que el injerto PP-g-PAAc si fue llevado a cabo y confirmar que el PAAc es un polímero inteligente, pues hay cambios drásticos de volumen debido a pequeños cambios en el medio en el que esta presente en alrededor de pH 5.

Historia del hinchamiento

Los porcentajes de hinchamiento de PP-g-PAAc se ven afectados por sus hinchamientos previos y a esto se le llama “historial de hinchamiento”. Prior-Cabanillas y otros⁶, reportaron que los valores de hinchamiento para P(NIPAAm-co-ácido metacrílico) depende del pH al cual ha sido sometido previamente. Ellos explican que hay un proceso de aceleración en el cual las moléculas de agua dentro del hidrogel ayudan a las siguientes moléculas de agua a entrar y esto mismo sucede en los injertos de PP-g-AAc. Este importante aspecto fue observado con los primeros datos experimentales obtenidos, pero no se dio mucha importancia porque no había sido reportado, pero hasta después de repetir hinchamientos para una misma película, se hizo una recopilación de información para ver que sucedía. Cuando se sometía nuevamente la misma película injertada a las mismas variaciones de pH, se encontraba con porcentajes de hinchamiento mayores para las mismas condiciones. Para mostrar la influencia del historial de hinchamiento, en la gráficas 5.4 (injertos del 50%) se muestra el hinchamiento vs pH para una misma película varias veces. En ambos casos, cada vez que se repite la prueba de respuesta al pH para la misma película, el % de hinchamiento es mayor, aunque se mantiene constante el pH crítico y la S_{pH} de 2 (3^a y 4^a vez). Esto se debe a que hay un reacomodo de las cadenas poliméricas y los puentes de hidrógeno que tiende a formar entre si el PAAc debido al grupo -COOH, el cual es alterado, permitiendo una mayor absorción de agua en el siguiente hinchamiento y así sucesivamente.

⁶ A. Prior-Cabanillas, I. Quijada-Garrido, G. Frutos, J.M. Barrales-Rienda; Influence of the swelling history on the swelling kinetics of stimuli-responsive poly[(N-isopropylacrylamide)-co-(methacrylic acid)] hydrogels 2005; Polymer; Vol. 46; pp. 685-693.



Gráfica 5.4. Influencia de la historia del hinchamiento en el porcentaje de hinchamiento como función del pH, para la misma película de PP-g-PAAc con 50%: (◆◆) 2ª vez, (▲▲) 3ª vez y (ΔΔ) 4ª vez.

5.2. Primera red polimérica, reticulación de PAAc injertado en PP mediante radiación y en medio acuoso, en presencia y no de MBAAm

Se sabe que existe la reticulación física y química.¹⁸ La reticulación física llamada reversible, se basa en la unión por simple entrecruzamiento de cadenas poliméricas debido a una alta concentración o por establecimiento de interacciones débiles como puentes de hidrógeno, enlaces iónicos o de carácter hidrofóbico. Este tipo de uniones son reversibles ya que un cambio en las características del entorno ocasiona modificaciones en la intensidad de las interacciones. En la reticulación química las uniones se establecen por enlaces covalentes entre las cadenas del polímero. Cuando se trata de reticulación en ésta tesis, sólo nos estamos refiriendo a la reticulación química.

Una vez obtenidos PP-g-PAAc, se procedió a su reticulación utilizando un solo método, en ambos el método directo de irradiación gamma. La diferencia entre los dos métodos fue el utilizar o no el MBAAm (1.5 % peso). La intensidad fue 2.86 kGy/h y una dosis de 30 kGy. Se hicieron numerosas pruebas, pero sólo se muestran resultados representativos.

Los polímeros al ser irradiados pueden sufrir una reticulación intermolecular o intramolecular. Ivanchenko y otros⁷ estudiaron el rendimiento de entrecruzamiento (G_x) en el caso de LDPE. Demostraron que G_x depende de la intensidad de dosis (I) y encontraron que si entrecruzan con I de 10^{12} Gy/s con radiólisis en impulso, se obtiene una G_x del 35% menos que en I de 10^4 Gy/s, y explicaron que con I muy altas existe una competición de reticulación intermolecular e intramolecular debido a la recombinación de radicales y sólo se presentaba una mayor cantidad de reticulación intramolecular a esas I altas. En el caso de la reticulación que presenta el injerto PP-g-PAAc, se presenta reticulación intermolecular debido a que las intensidades de radiación son bajas y solamente se presenta reticulación intramolecular cuando se trabaja a intensidades muy altas. Cuando se irradia PP-g-PAAc en agua, el injerto puede presentar reticulación del PP y/o del PAAc, pero también la radiólisis del agua. El rendimiento radioquímico para PP (3 moléculas/100 eV) es mayor que para PAAc (2 moléculas/100 eV)²¹, cuando sólo están ellos presentes por separado. Cuando el PAAc está en medio acuoso, la radiólisis del agua favorece su entrecruzamiento.³²

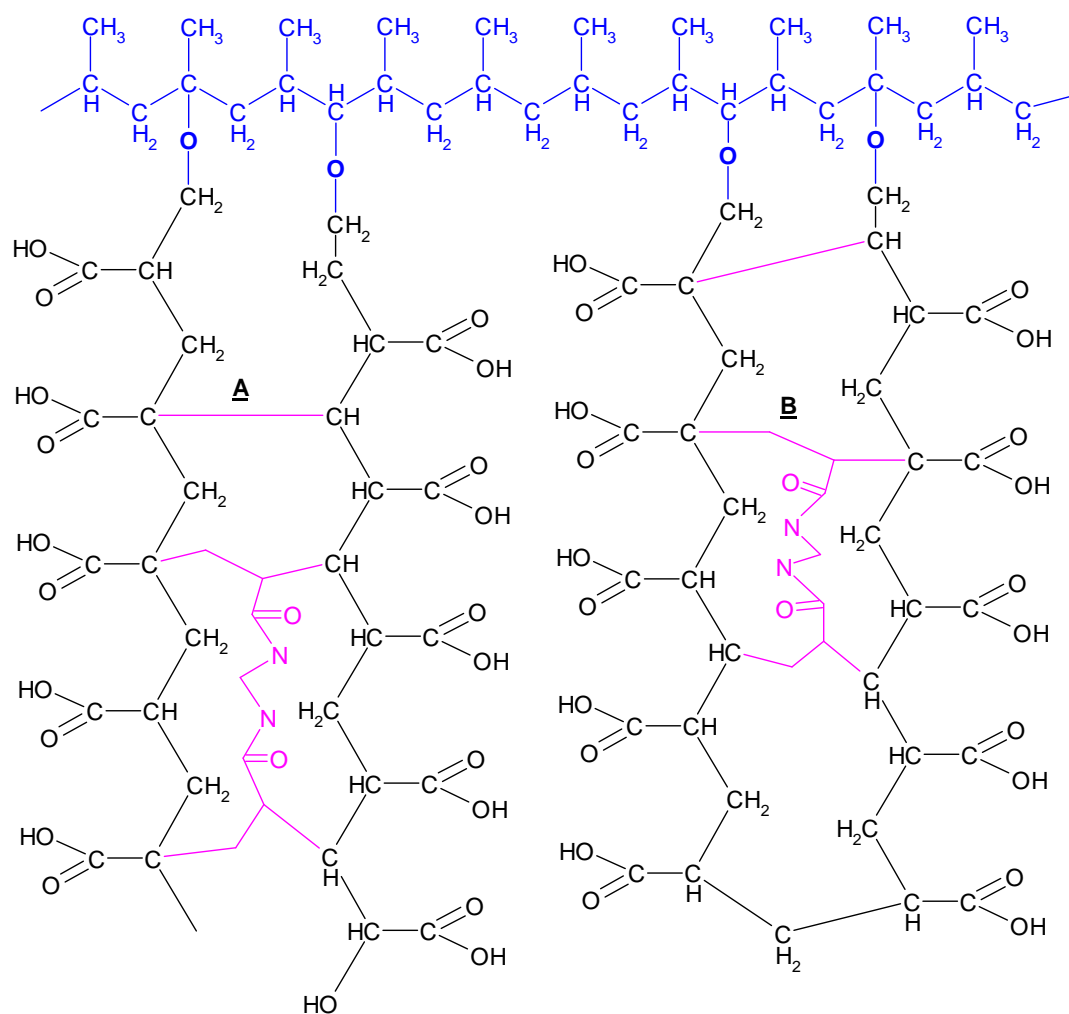
Cuando el PP-g-PAAc es irradiado en presencia de una disolución acuosa de MBAAm, este agente entrecruzante además de polimerizarse, ayuda a la reticulación intermolecular del PAAc, formándose una red más densa. El efecto de reticular con radiación y en presencia o no de un agente reticulante, es analizado por medio de hinchamientos. El mecanismo de reticulación será mostrado más adelante.

En el esquema 5.5 podemos observar la estructura química de la red polimérica de PP-g-PAAc, la cual servirá como 1ª red para la IPN secuencial. Podemos observar la reticulación intermolecular mediante radiación gamma en:

- A) Medio acuoso
- B) En presencia del agente entrecruzante MBAAm.

Cada injerto utilizado es reticulado por sólo uno de los dos métodos empleados para reticular.

⁷ V. K. Ivanchenko, Z. F. Il'icheva, D.M. Margolin, N. A. Slovokhotova, F. F. Sukhov, Radiolysis of polyethylene at the Ultrahigh dose rates produced pulsed high-current electron accelerators, High Energy Chem, (Engl. Transl.) 1986, Vol. 14, No. 4.



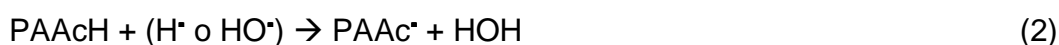
Esquema 5.5. Estructura química del PP-g-PAAc mediante radiación gamma en medio acuoso, con (B) y sin presencia (A) de MBAAM

En la tabla 4.3 se muestran las características de los injertos reticulados, desde las películas de PP de las que se partió, hasta la obtención de los reticulados. Ahí aparece el PP inicial, el injerto PP-g-PAAc, el peso final obtenido del reticulado y el tipo de método de reticulación empleado, además un injerto sin reticular con el mismo porcentaje de injerto que los reticulados, el cual será comparado con los polímeros entrecruzados. Se parte de muestras con el mismo porcentaje de injerto (70%). Podemos observar que para el injerto reticulado con sólo radiación hay una pequeña pérdida de peso (0.0195 g antes de reticular y 0.0169 g después), esto se debe a que hay pérdida de H en los puntos de reticulación. Para injertos reticulados con radiación y en presencia de un agente reticulante, hay un aumento de peso (0.0193 g antes de reticular y 0.0210 g después) debido a la incorporación del MBAAM en las cadenas poliméricas de PAAc.

Muestra	Pi (g)	Pf (g)	% Injerto	PP-g-PAAc			PP-g-PAAc reticulado				
				PAAc			Método	Peso f (g)	PAAc		
				g	mmol	% peso			g	mmol	% peso
1	0.0289	0.0490	70	0.0201	0.28	41%	No				
2	0.0271	0.0464	70	0.0193	0.27	42%	γ 30 kGy + MBAAm	0.0481	0.0210	0.29	44%
3	0.0282	0.0477	69	0.0195	0.27	41%	γ 30 kGy	0.0451	0.0169	0.24	42%

Tabla 5. 3. Características de injertos del 70%: 1) PP-g-PAAc, 2) PP-g-PAAc reticulado solo radiación gamma y 3) PP-g-PAAc reticulado con MBAAm y radiación gamma.

Los injertos fueron reticulados en medio acuoso mediante radiación gamma y una dosis de 30 kGy, basándonos en estudios previos de E. Jabbari y S. Nozari.³² Ellos sintetizaron hidrogeles de PAAc reticulado usando 2 pasos, irradiando ($I = 4.3$ kGy/h) PAAc lineal previamente obtenido en solución. Evaluaron tal reticulación en función del grado de hinchamiento en un rango de dosis de 5 a 25 kGy, obteniendo hinchamientos de 30% a 300% y de 80% a 500%, para pH 4 y 7 respectivamente. También observaron que se presentaba una meseta en el porcentaje de hinchamiento a los 25 kGy, por lo que se decidió trabajar a una dosis de 30 kGy. El mecanismo de reticulación presentado por ellos aparece en el esquema 5.6, basándose en él se explica la reticulación del PAAc, solo que en el caso de esta tesis, el PAAc está injertado en PP y entonces PAAc será $\text{P} \text{---} \text{PAAc}$.



Esquema 5.6. Reticulación de PAAc en medio acuoso mediante radiación gamma

Cuando se irradia PAAc en presencia de H_2O , ambos absorben energía y pasan a estados excitados PAAc^* y HOH^* o formación de iones, para después formar radicales, el enlace C-H

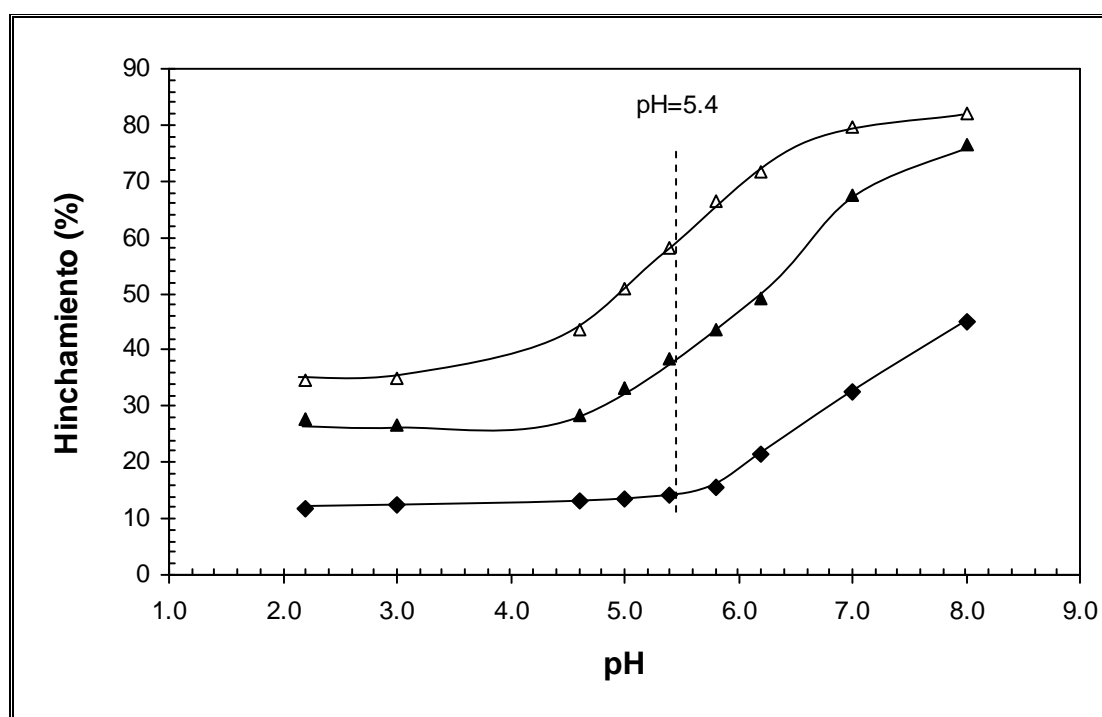
del PAAc se rompe y el grupo O-H también para formar: PAAc^{*}, HO^{*} y H^{*}. Dos radicales hidrógeno pueden recombinarse para formar H₂. Cuando se irradia sólo el PAAc^{*}, éste puede recombinarse con H^{*} y formar el polímero inicial, bajando la eficiencia de reticulación intermolecular. Reacciones de transferencia de energía entre moléculas inactivadas, PAAc o HOH, y moléculas activas, PAAc^{*} o HOH^{*}, pueden ocurrir durante la irradiación de polímeros en solución; también entre PAAc y moléculas de agua con radicales, PAAc^{*}, HO^{*} y H^{*}. En polímeros en solución acuosa, debido a la alta absorción de radiación gama por las moléculas de agua, dominan reacciones de transferencia de energía entre el polímero y los radicales HO^{*} y H^{*}, formando radicales en el polímero, lo cual incrementa las reacciones de reticulación, además de que son favorecidas por la alta movilidad de las cadenas poliméricas. Las reacciones principales del esquema 5.5 son:

- 1) Hay transferencia de radicales del polímero a las moléculas del agua, lo cual reduce la eficiencia de reticulación.
- 2) En la 2 sucede al revés, del agua al polímero, lo cual aumenta la concentración del radical del PAAc y por lo tanto la eficiencia de entrecruzamiento.
- 3) Dos radicales del polímero se combinan para formar un punto de reticulación. Si la concentración de polímero es baja, se necesita menos dosis para reticular, debido a la alta movilidad de los macro-radicales.
- 4) Un radical del polímero con $m + n$ unidades repetidas, se degrada para formar PAAc_m + un radical PAAc_n.
- 5) Sí hay presencia de oxígeno, se presentan tales reacciones, con lo que hay degradación de las cadenas poliméricas formando aldehídos, PAAc_m-C(O)H, decreciendo la eficiencia.

5.2.1 Hinchamiento vs pH para PP-g-PAAc reticulado, influencia del historial de hinchamiento y reversibilidad.

En la gráfica 5.5 se muestra la influencia de la historia del hinchamiento para un injerto de PP-g-PAAc del 70% reticulado con sólo radiación gamma. El pH crítico es 5.4 y la S_{pH} es de: 4, 3 y 2 para la 1^a vez, 2^a vez y 3^a vez, respectivamente. Por cada estudio adicional de

hinchamiento, hay aproximadamente una pérdida de peso del 3 %. Los porcentajes de hinchamiento incrementan con forme aumentan los sometimientos a cambios de pH. Una vez más podemos observar que los injertos reticulados también se ven afectados por sometimientos previos a cambios de pH, y esto se ve reflejado en el porcentaje de hinchamiento, el cual va aumentando. Lo importante aquí es que el pH crítico no cambia y cuando se somete a un 3^{er} estudio de sensibilidad la S_{pH} es la misma (2) que para el injerto sin reticular. Con forme aumenta el historial de hinchamiento, la curva de % de hinchamiento vs pH se más definida. También se deduce que al haber respuesta al pH, el grupo funcional no se ve afectado y no contribuye a la reticulación intermolecular, solo participa la cadena polimérica principal. Aquí solo se ha visto la influencia del historial de hinchamiento para el reticulado con sólo radiación, pero más adelante se hará una comparación con el injerto sin reticular.

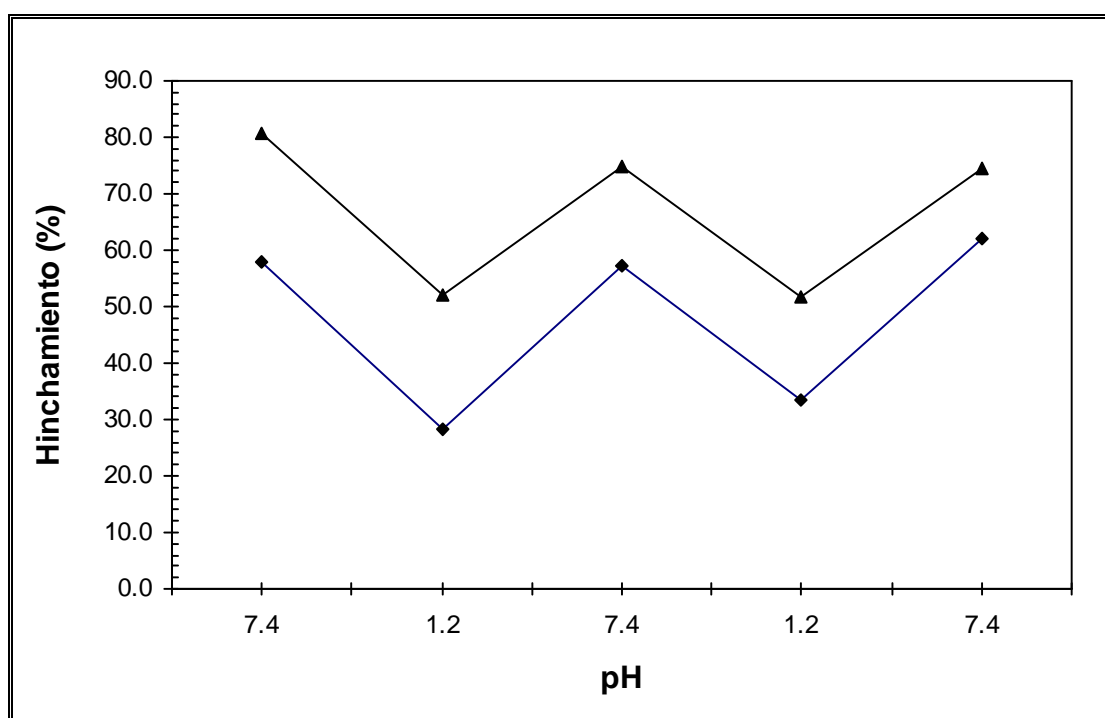


Gráfica 5.5. Influencia de la historia del hinchamiento en los porcentajes de hinchamiento vs pH, para la misma película de PP-g-PAAc reticulada con sólo radiación y con 70% de injerto: (◆) 1ª vez, (▲) 2ª vez, y (△) 3ª vez

Reversibilidad

El estudio de reversibilidad para injertos de PP-g-PAAc reticulados con radiación gamma, son mostrados en la gráfica 5.6. Los porcentajes de injerto son del 200% y 520% con una

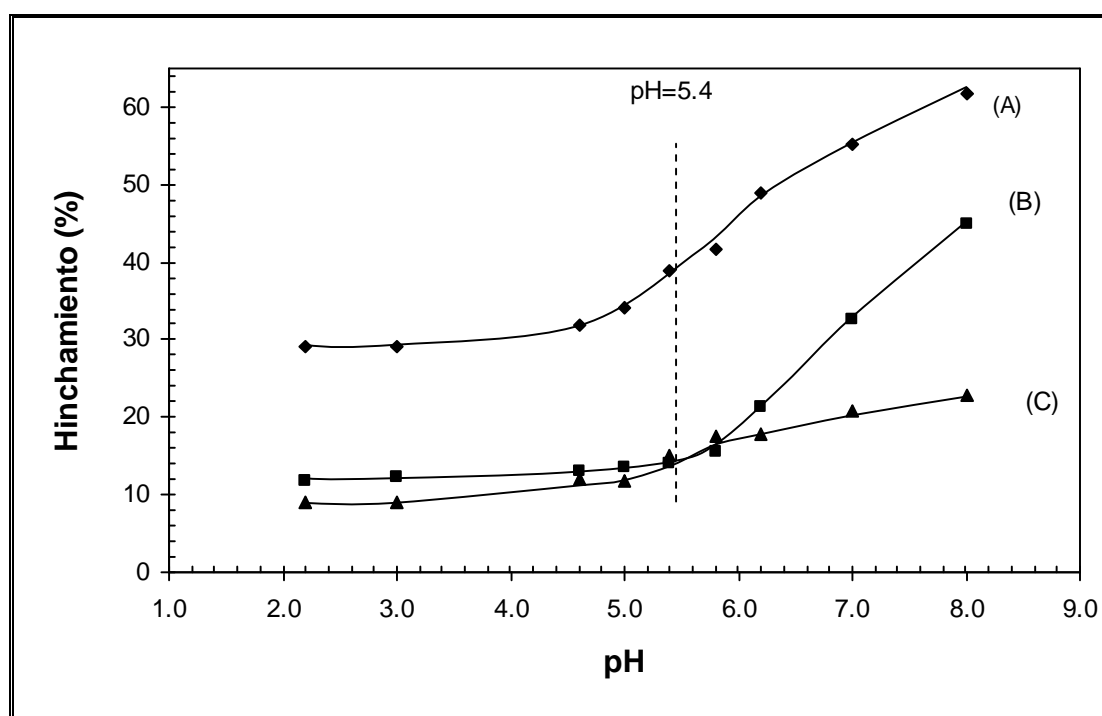
sensibilidad al pH promedio S_{pH} 1.5 y 2, respectivamente. Las películas fueron inmersas durante 24 en cada pH, los pH utilizados fueron 7.4 y 1.2. A diferencia del estudio del historial de hinchamiento antes presentado, aquí la película injertada siempre se mantuvo en solución, solo se cambiaba de medio, en cambio cuando se evalúa el historial, entre cada prueba de sensibilidad la película se seca. Podemos observar que el injerto con 520% se hincha más que el de 200% debido a la mayor cantidad de PAAc, pero en ambos caso las sensibilidades se mantienen constantes, aunque los cambios no son 100% reversibles, debido al historial de hinchamiento. Una vez que se han roto los puentes de hidrógeno entre las mismas moléculas del PAAc, debido a que están solvatadas, solo cambian a ser menos hidrofílicas debido al comportamiento del polielectrolito PAAc, ya que vemos porcentajes de hinchamiento altos, incluso para pH 1.2, alrededor de 30 para 200% de injerto y 50% para 520% de injerto. Es importante presentar este estudio de reversibilidad, con lo que se comprueba que en aplicaciones, el polímero reticulado puede encogerse y dilatarse y son en parte reversibles.



Gráfica 5.6. Estudio de reversibilidad para PP-g-PAAc reticulado mediante radiación gamma: (◆◆) 210 % injerto y (▲▲) 520 % injerto

5.2.2. Hinchamiento en función de los métodos de entrecruzamiento.

En la figura 5.7, el cambio de estado de hidrofóbico a uno hidrofílico (pH crítico 5.4) es aproximadamente similar para PP-g-PAAc (70% de injerto) y el PP-g-PAAc reticulado con y sin agente entrecruzante MBAAm. La sensibilidad S_{pH} es de 2, 4 y 3, para injerto PP-g-PAAc, reticulado radiación y reticulado radiación en presencia de MBAAm, respectivamente.

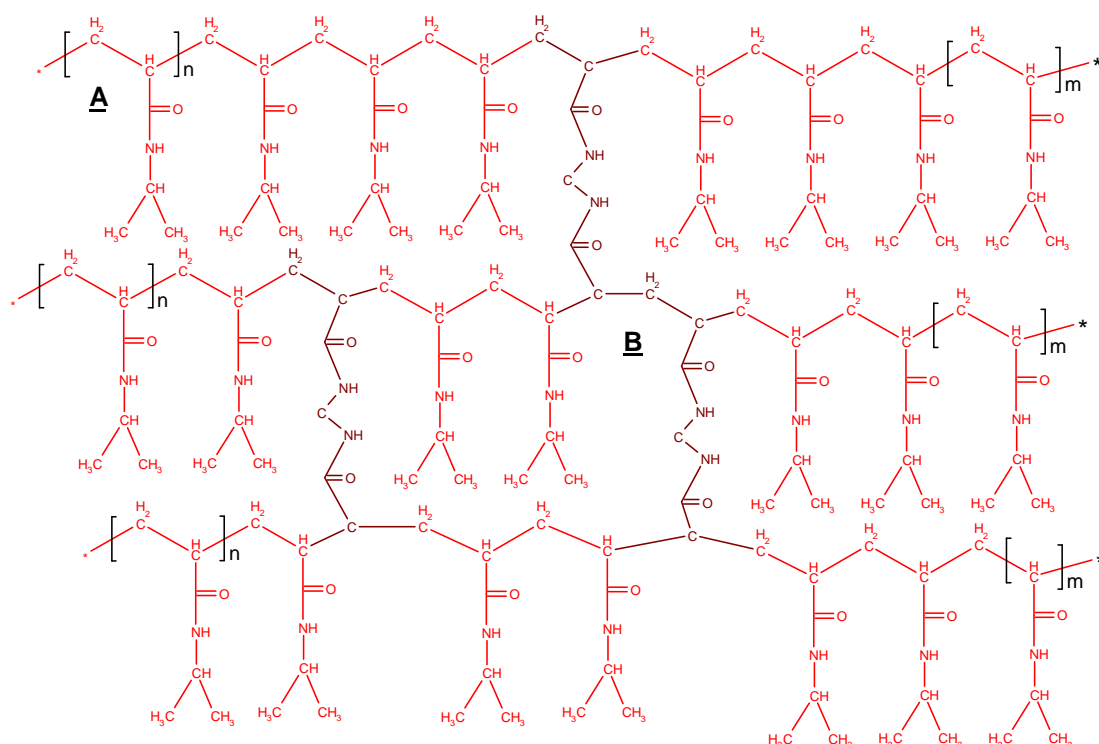


Gráfica 5.7. Porcentajes de hinchamiento de PP-g-PAAc (70% injerto): A) PP-g-PAAc, B) PP-g-PAAc reticulado con solo radiación y C) PP-g-PAAc reticulado en presencia de MBAAm.

A pesar del mismo pH crítico y sensibilidades parecidas, diferentes porcentajes de hinchamiento fueron encontrados, a pH 8: PP-g-PAAc (70% injerto) tiene un máximo hinchamiento del 62%, PP-g-PAAc reticulado con solo radiación del 45%, y PP-g-PAAc reticulado en presencia de MBAAm del 23%. Esto se debe a las diferencias de densidad de entrecruzamiento, entre mayor sea la densidad de la red, menor porcentaje de hinchamiento, lo cual concuerda con los resultados esperados. El injerto absorbe más agua que los reticulados, y el que está reticulado con solo radiación más que el que se reticuló en presencia de MBAAm. Se confirma que el reticulado en presencia de MBAAm se hincha menos, pero mantiene la sensibilidad al pH, por lo que el grupo $-COOH$ no se reticula.

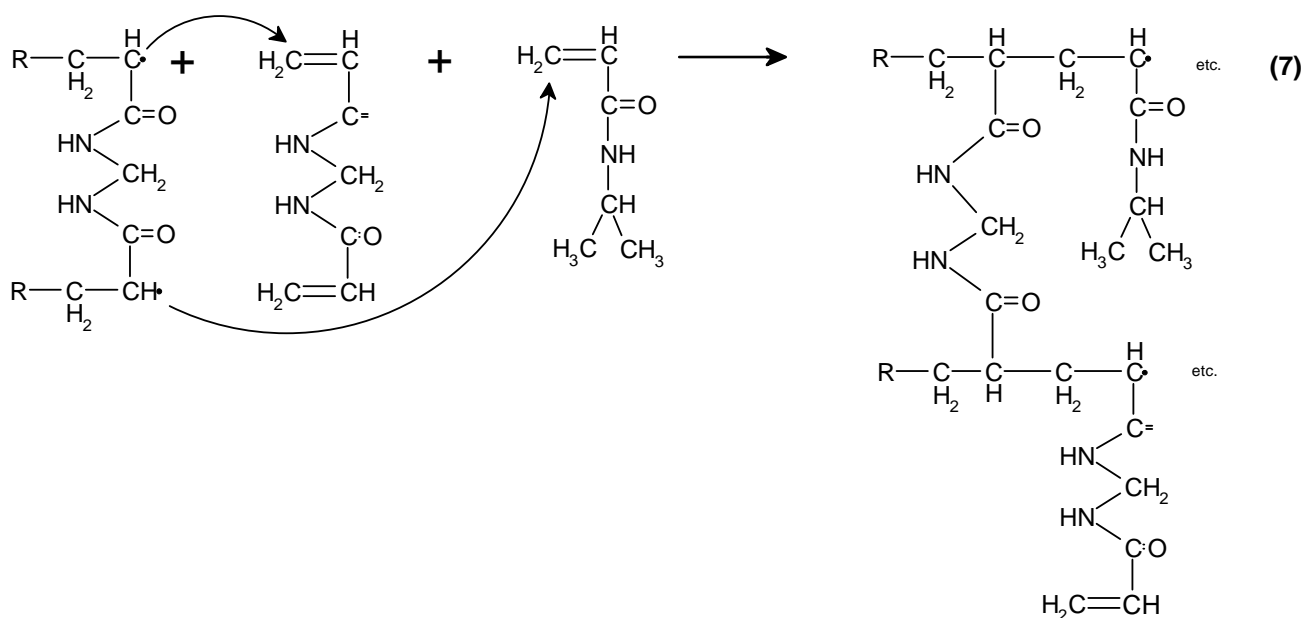
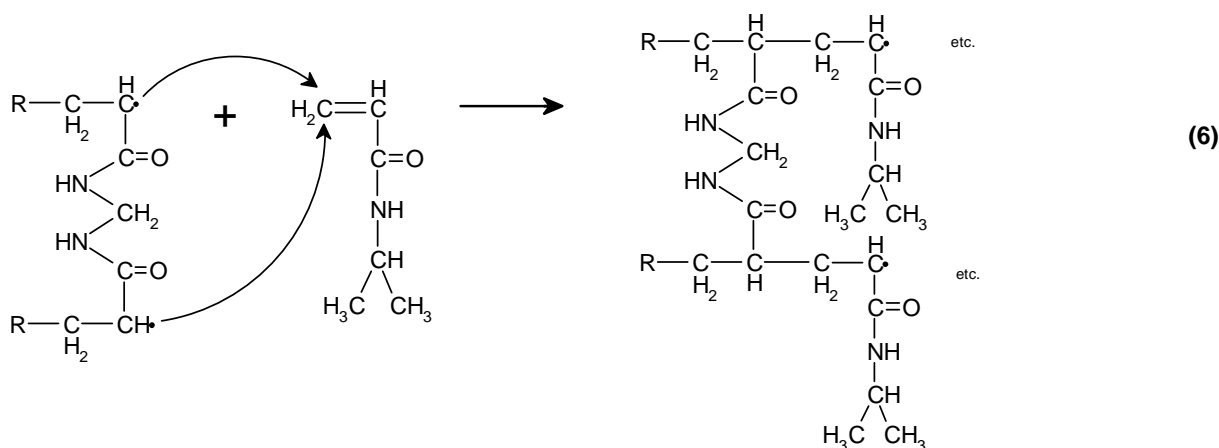
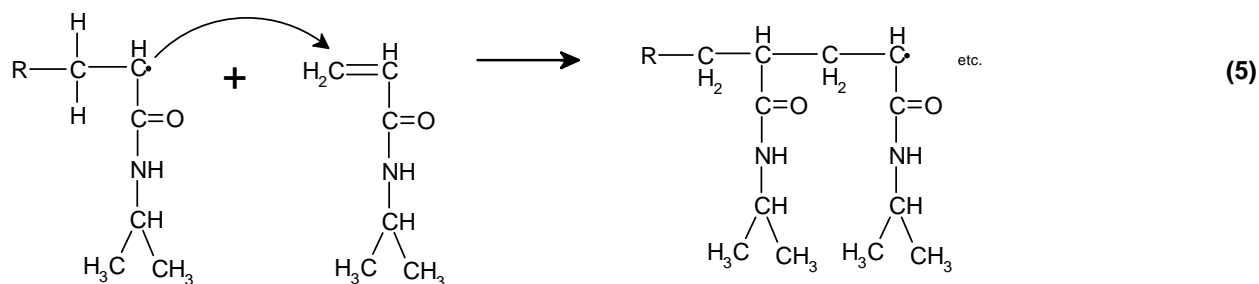
5.3. Segunda red polimérica, polimerización y reticulación de PNIPAAm

Se hicieron gran cantidad de experimentos de formación de la segunda red polimérica PNIPAAm dentro de la primera red polimérica PP-g-PAAc reticulada. En un principio se había observado la influencia del historial de hinchamiento, pero hasta que se entendió este fenómeno se pudo ver como afectaba a la capacidad de hinchamiento de la primera red polimérica y por lo tanto la difusión del monómero, iniciador redox y agente reticulante. Por esta razón hubo numerosos intentos fallidos, hasta que se pudo obtener una IPN con una cantidad considerable (mayor al 5% en peso) de PNIPAAm. Al formarse la IPN, la primera red polimérica cambia a un color café al estar seca y al estar hinchada de casi transparente cambia a blanca. Algunos problemas involucrados son la forma física del PAAc injertado, el cual al injertarse en el PP forma como plastas, además de que tiende a formar puentes de hidrógeno entre si, con lo cual no favorece la difusión de los reactivos y por lo tanto no favorece la formación de la segunda red. En la parte experimental se explica como se polimerizó y reticuló la NIPAAm a partir de experimentos previamente exitosos.²⁷ En el esquema 5.7 se muestra la estructura química de la red de PNIPAAm: polimerización de NIPAAm (A) y reticulación debida el las 2 dobles ligaduras del MBAAm (B).



Esquema 5. 7. 2^a red polimérica: polimerización y reticulación de PNIPAAm

Propagación



Esquema 5.9. Polimerización y reticulación de PNIPAAm, propagación.

Como ya se explicó anteriormente, se sintetizaron IPNs secuenciales, por lo que el material fue preparado por pasos. En las tablas 5.4, 5.5 y 5.6 se muestra con detalle como se parte de películas de PP, se forma el injerto PP-g-PAAc, se reticula para formar la 1ª red polimérica y finalmente la polimerización y reticulación de NIPAAm dentro del injerto reticulado, para formar las IPN1 e IPN 2. Para la IPN 1 se partió de una 1ª red polimérica de PP-g-PAAc reticulada (70% injerto) en medio acuoso con sólo radiación y para IPN 2 una 1ª red polimérica de PP-g-PAAc reticulada (70% injerto) en medio acuoso y en presencia del agente entrecruzante MBAAm.

	PP (g)	PP-g-PAAc (g)	Injerto	Método de reticulación (1ª red)	Peso final PP-g-PAAc reticulado	Cantidad de PAAc reticulado	
IPN 1	0.0282	0.0477	69%	30 kGy Radiación γ	0.0451 g	0.017 g	0.24 mmol
IPN 2	0.0293	0.0499	70%	30 kGy Radiación γ + MBAAm	0.0500 g	0.021 g	0.29 mmol

Tabla 5. 4. Composición de la 1ª red polimérica para cada IPN.

	Peso final IPN	PNIPAAm en IPN		Hidrogel injertado con PAAc/PNIPAAm			PAAc en IPN		PNIPAAm en IPN	
	g	g	mmol	g	mmol	%	% peso	% mol	% peso	% mol
IPN 1	0.0488	0.0037	0.033	0.0207	0.027	73%	82%	88%	18%	12%
IPN 2	0.0530	0.0030	0.027	0.0240	0.032	82%	88%	92%	12%	8%

Tabla 5. 5. Composición final de cada IPN

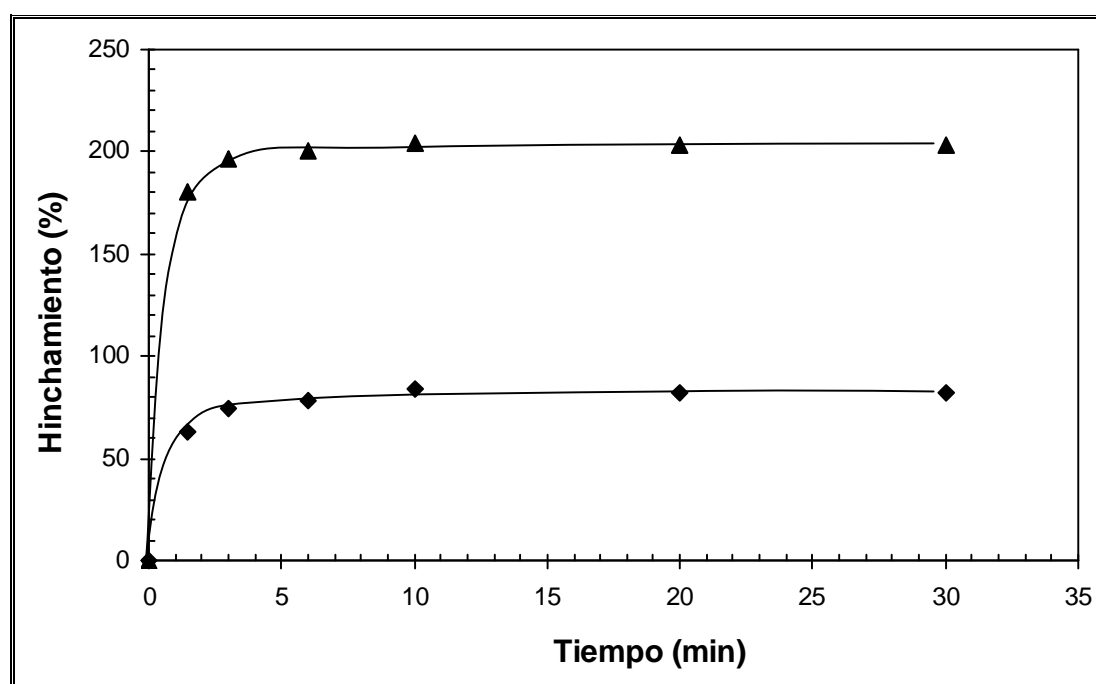
	PP-g-PAAc Injerto (%)	Método de reticulación de la 1ª red polimérica	PAAc/PNIPAAm relación en IPN (% mol)	PP-g-IPN (%peso)
IPN 1	69 %	30 kGy Radiación γ	88/12	77 %
IPN 2	70 %	30 kGy Radiación γ + MBAAm	92/8	81 %

Tabla 5. 6. Resumen de la composición de las IPNs

Debido a la estructura más compacta de la 1ª red polimérica de la IPN 2, fue captada una menor cantidad de PNIPAAm (8 % mol). Aunque la IPN 1 tiene una mayor cantidad de PNIPAAm (12 % mol), se hace un estudio para ver si presenta sensibilidad a la temperatura y una LCST. Muchos experimentos demostraron que este camino para sintetizar la IPN no es el más adecuado para obtener relaciones PAAc/PNIPAAm del 50%, debido a que una red más compacta permite una menor difusión de monómero-aditivos y por lo tanto menor PNIPAAm.

5.3.1. Hinchamientos de las IPNs

El tiempo de hinchamiento limite en agua para IPN 1 e IPN2 a 25°C es mostrado en la gráfica 5.8 y es de alrededor de 3 min para ambas. Los hinchamientos del 200% para IPN1 y 80% para IPN 2, se deben a los tantos sometimientos de hinchamientos a las que fueron sometidas las películas antes de formar las IPNs. El tiempo de hinchamiento limite para injertos de PP-g-PAAc fue de alrededor de 25 min, por lo que se mejora la velocidad de respuesta de 25 min a 3 min, como consecuencia del reacomodo de las cadenas poliméricas y su historial de hinchamiento, por lo que se favorece el aumento en la velocidad de respuesta. La diferencia de hinchamiento entre IPN 1 e IPN 2 es muy alta, a pesar de casi el mismo por cierto de injerto, debido a sus diferencias en historial de hinchamiento y además de que IPN 2 presenta una red más densa que IPN 1.

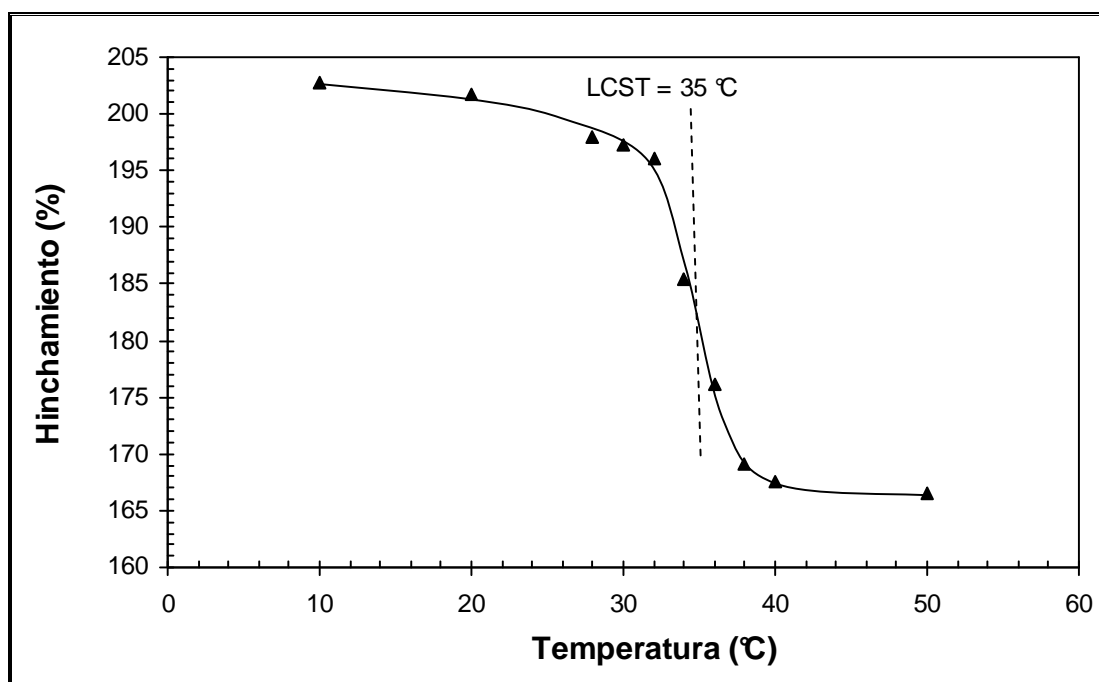


Gráfica 5.8. Hinchamiento limite para IPN1 (▲▲) e IPN 2 (◆◆)

Un aspecto importante de discutir es la cantidad de agua que absorbe el sistema. Estos sistemas que contienen PNIPAAm y PAAc presentan una alta absorción de agua (arriba del 50%), lo que altamente favorece su aplicación. El sometimiento a variaciones de pH aumenta la absorción de agua y por lo tanto son favorables tales variaciones.

En la gráfica 5.9 podemos observar el % de hinchamiento vs temperatura en agua para la IPN 1 (injerto del 77%) con una composición de PAAc/PNIPAAm del 88/12 % mol. Se puede observar una LCST en alrededor de 35°C y una S_T de 1.2 con hinchamientos del 200% (a 10°C) y 170% (a 50°C). Este valor de LCST casi no se modifica, está dentro del intervalo reportado¹⁷ y concuerda con el del hidrogel PNIPAAm²⁷, por lo tanto parece ser que no hay gran importancia de interacción entre las redes poliméricas, debido a la baja cantidad de PNIPAAm, aunque han sido reportadas interacciones de puentes de hidrógeno entre el carboxilo del PAAc y la amida de la PNIPAAm por A. Prior Cabañas y otros³⁴. La S_T de la IPN1 es muy cercana a la S_T de 1.4 reportada por Palacios³¹. Los grandes porcentajes de hinchamiento se deben a que el injerto reticulado antes de formar la IPN 1, fue sometido a variaciones de pH. Cabe destacar que la LCST debe aparecer y no debe variar mucho (no mayor a 37°C) para las IPNs formadas, debido a que los polímeros inteligentes son aplicables por presentar un punto de crítico y una sensibilidad ante algún estímulo. Es importante notar que la 1ª red polimérica de IPN 1 fue sometida muchas veces a variaciones de pH, con el propósito de aumentar su capacidad de hinchamiento y así mejorar la difusión de los reactivos en la formación de la segunda red.

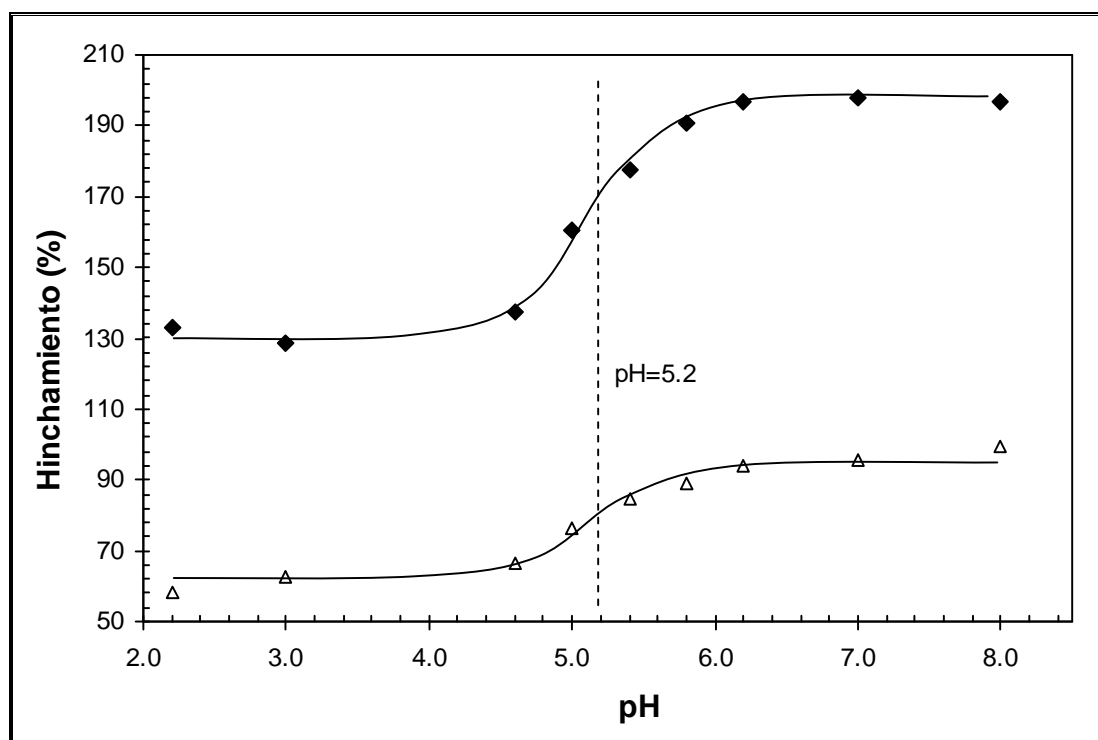
Hoffman⁸ encontró que cuando se trabaja con el copolímero de PAAc y PNIPAAm, con pequeñas cantidades de PAAc (menores al 7%) la LCST aumenta mucho (arriba de 67°C) o desaparece. De la gráfica 5.9 se obtiene una LCST por hinchamiento, ahí podemos demostrar que para una cantidad de PAAc del 88% y 12% de PNIPAAm en forma de IPN, es posible obtener una LCST, debido a que los polímeros inteligentes están unidos en forma de IPN y no hay enlaces covalentes entre ellos y así no afecta la LCST. Para la IPN 2 (92/8 % mol PAAc/PNIPAAm) no fue observado una LCST. En la IPN 2, los grupos hidrofílicos de la PNIPAAm, lo cuales son sensibles a la temperatura, decrecen de 12% a 8% y se forma una red más compacta, debido a la alta reticulación del PAAc con MBAAm. Esta alta densidad de reticulación no ayuda a una buena difusión del monómero, agente reticulante e iniciador. Debido a la baja cantidad de PNIPAAm en la IPN, no se observan cambios drásticos en volumen y por lo tanto no es suficiente para manifestar una LCST. En la formación de la IPN, la formación de puentes de hidrogeno entre el mismo PAAc, no favorece el aumento en la cantidad de PNIPAAm en la IPN. Otra forma de obtener la LCST es por DSC y se presentará más adelante.



Gráfica 5.9. Hinchamiento vs temperatura para IPN1

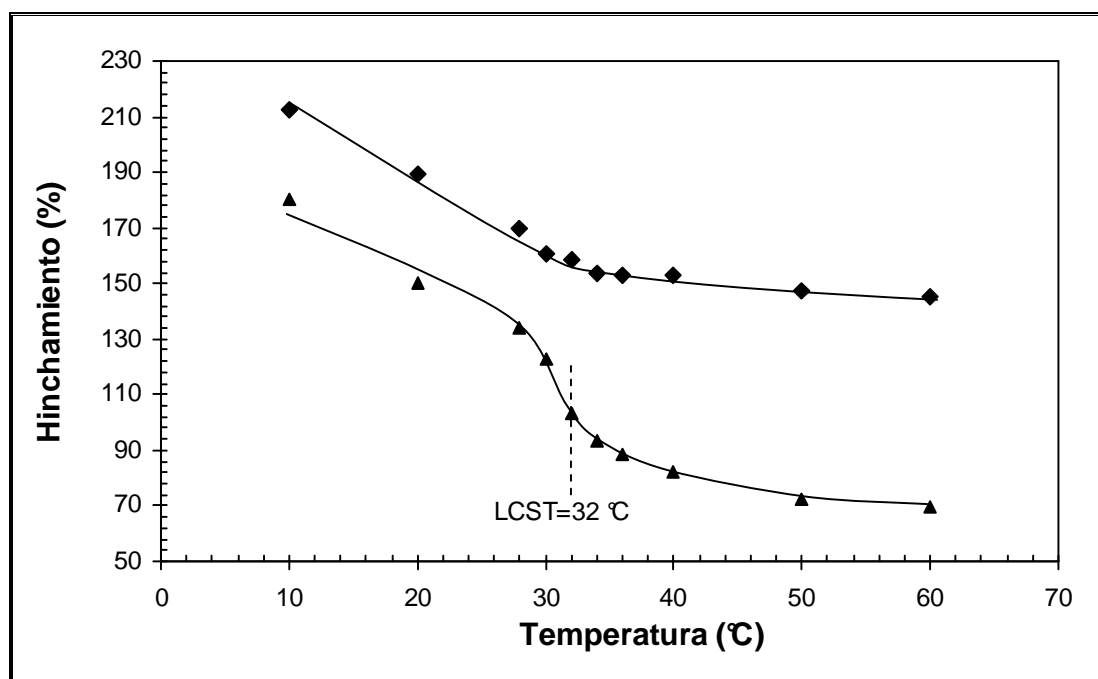
La NIPAAm se polimerizó y reticuló de acuerdo al experimento hecho por Zhan y otros²⁷ y se demostró la formación de IPNs con PNIPAAm, por lo que en la formación de IPN1 e IPN2 en verdad las IPNs están reticuladas y no en forma de un polímero lineal. Se puede estar seguro que se reticula la PNIPAAm porque el polímero lineal es soluble en agua, y si no estuviera reticulada la PNIPAAm no habría un aumento de peso en las IPNs, ya que en la experimentación hay un paso de lavado con agua destilada de la IPN formada antes de secar y pesar.

En la gráfica 5.10 se presenta la sensibilidad al pH para la IPN1 e IPN 2, y debido a la gran cantidad de PAAc presente, se esperaba que se presentara porque una vez formada la primera red ya no habría más irradiaciones del material y por lo tanto no hay cambios como consecuencia de la irradiación. El pH crítico 5.2 y S_{pH} de 1.5 (figura 5.10), son similares en ambas IPNs e independiente de su composición (PAAc/PNIPAAm). Una vez más vemos que la red más densa (IPN 2) presenta porcentajes de hinchamiento menores comparada con IPN 1. Podemos observar que el injerto de PP-g-PAAc presentó casi los mismos valores de pH crítico (5.4) y S_{pH} (2). Por lo que trabajar con IPNs ayuda a que la sensibilidad y los puntos críticos casi no se modifiquen, ya que no hay uniones covalentes entre los polímeros.



Gráfica 5.10. Respuesta al pH para IPN 1 (♦♦) e IPN 2 (ΔΔ)

En la figura 5.11, se muestra el hinchamiento vs temperatura de la IPN 1, abajo y arriba del pH crítico en medio ácido (pH 3) y básico (pH 8) respectivamente. Podemos observar que aparece una LCST de 32°C en medio ácido, pero no en medio básico. La termosensibilidad si aparece en ambos casos y es 2.5 para pH 3 y 1.5 para pH 8 (en agua era 1.2). A un pH 3 (contraído el PAAc) y debajo de la LCST, la IPN 1 se extiende por parte de la red de PNIPAAm debido al su carácter hidrófilico, pero esta contraída por parte del PAAc; cuando esta a temperaturas arriba de la LCST, la red de PAAc sigue contraída y la red de PNIPAAm también se contrae, dando porcentajes de hinchamiento menores por predominar el carácter hidrofóbico de ambos polímeros. Se puede observar una LCST porque la red de PAAc ya contraída puede modificar su volumen con la cantidad de PNIPAAm. Para pH 8, no se observa una LCST debido a que la red de PAAc se encuentra en su máximo hinchamiento y la pequeña cantidad de PNIPAAm no es suficiente para modificar su volumen de una manera drástica. Hay que tomar en cuenta que las interacciones entre la amida y el grupo carboxílico, y las interacciones intramoleculares del PAAc, ayudan o no en la solvatación de la IPN y por lo tanto a la absorción de agua.



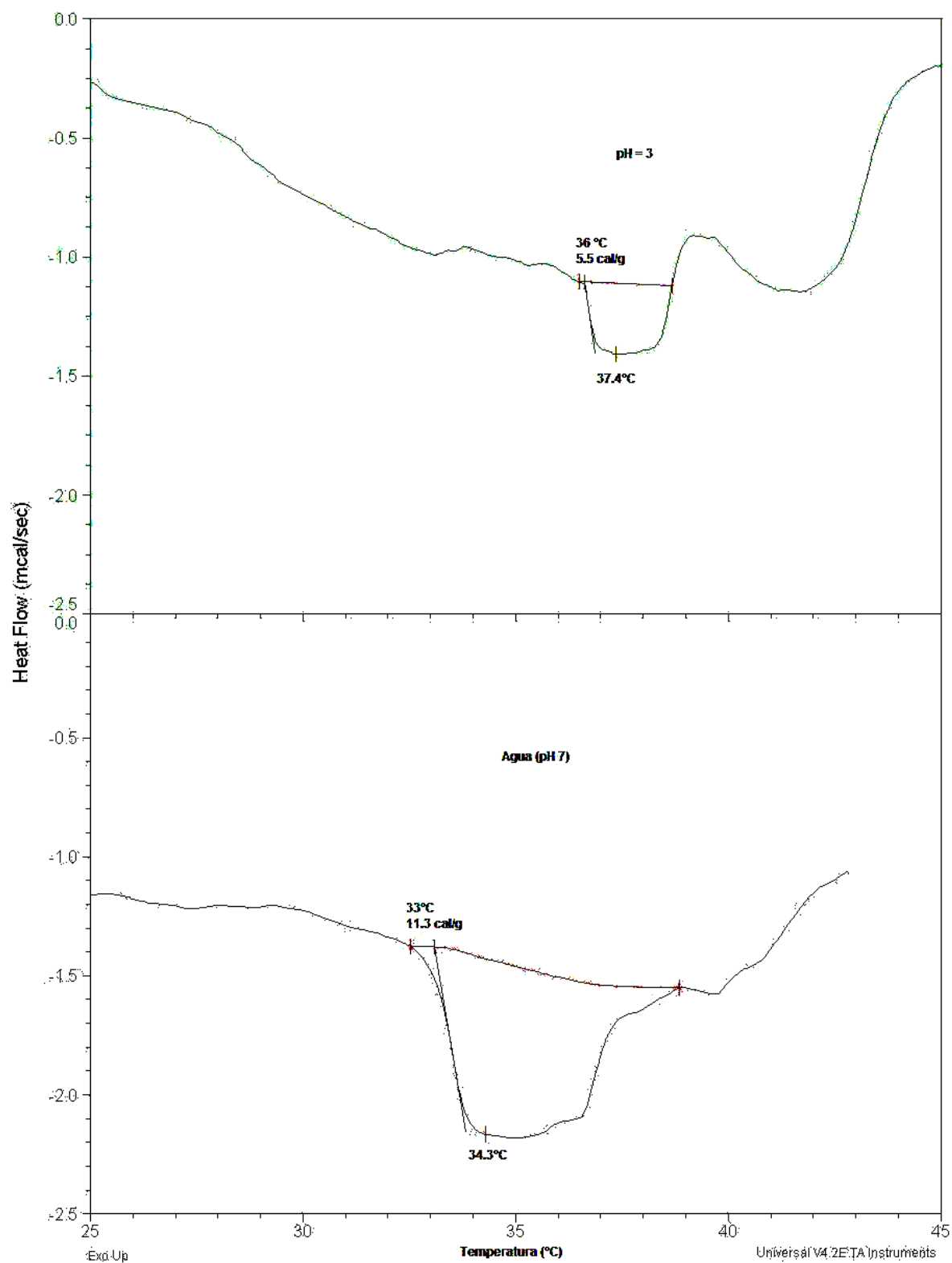
Gráfica 5.11. Hinchamiento vs temperatura para IPN 1 a pH 3(▲ ▲) y pH 8 (◆ ◆)

En futuros trabajos será de gran importancia estudiar cuando se tiene una relación del 50% de cada polímero y así los cambios en volumen podrían presentar una LCST en ambos medios.

5.4. Caracterización por DSC, TGA , SEM e IR

Con los termogramas de DSC mostrados en las gráfica 5.12 para la IPN 1 hinchada en agua y medio ácido (pH 3), podemos confirmar la LCST obtenida por hinchamiento (agua 35°C y pH 3 de 32°C) en ambos casos. Se determino la LCST con la transición de 1er orden mostrada en el DSC de acuerdo a los termogramas que presenta Zhang⁹ para hidrogeles de PNIPAAm. Siguiendo el procedimiento en que ellos obtuvieron la LCST, la IPN 1 muestra una LCST de 33°C en agua y 36°C a pH 3. Los resultados son muy parecidos a los encontrados por hinchamiento vs temperatura, 35°C en agua (pH 7) y 32°C a pH 3. La IPN 1 presenta una LCST en el intervalo de 32-36°C.

⁹ X. Zhang, Y. Yang, T. Chung, K. Ma; Preparation and Characterization of fast Responsive Macroporous Poly(N-isopropylacrylamide); Langmuir 2001, vol. 17; pp. 6094-6099.



Gráfica 5.12. DSC de la IPN 1 hinchada con agua y a pH 3, a una velocidad de calentamiento de 1°C/min en un rango de 25 a 45 °C.

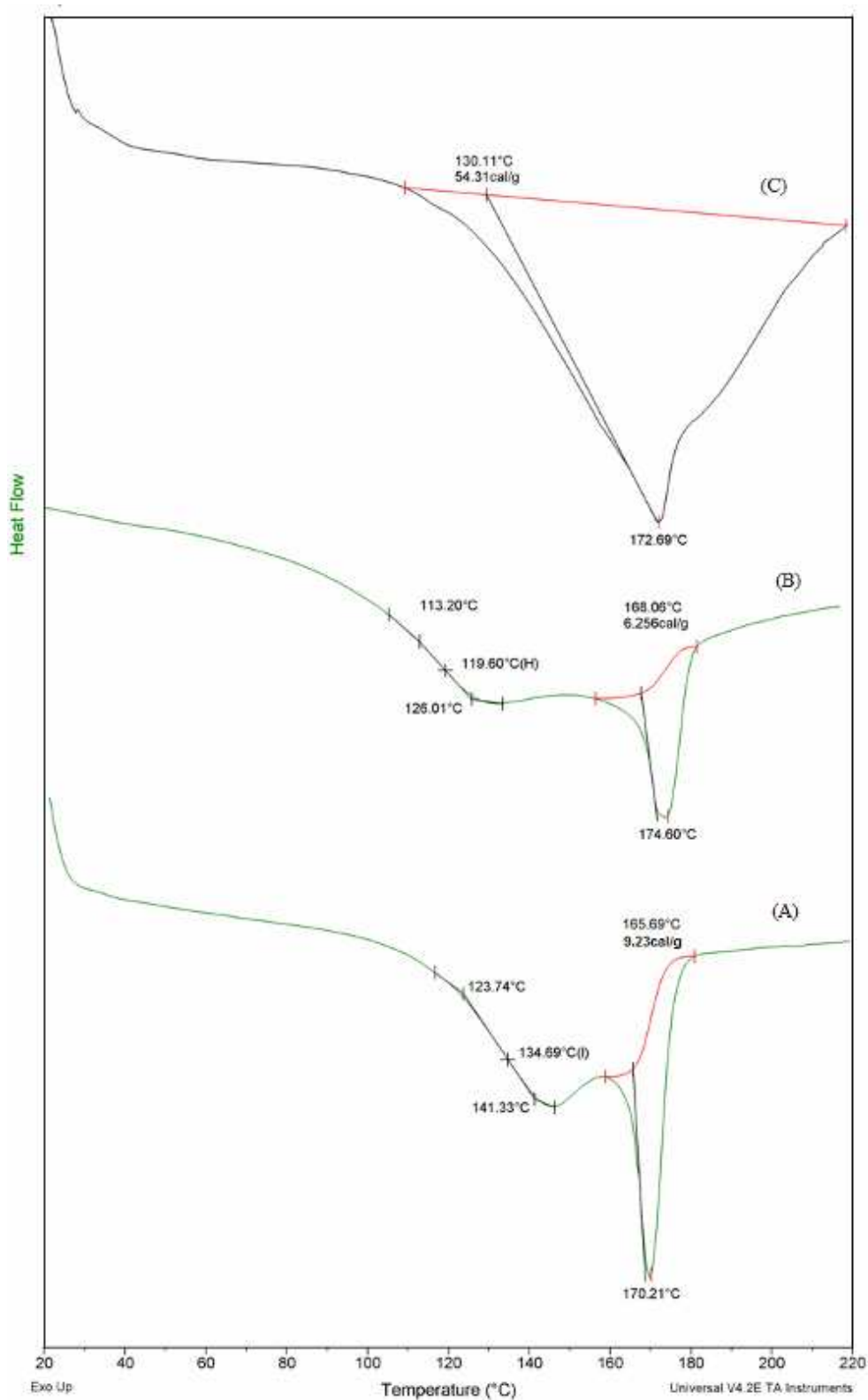
Las transiciones térmicas para diferentes sistemas son mostrados en los termogramas de la gráfica 5.13, 5.14 y 5.15; además de un condensado en la tabla 5.5. En la gráfica 5.13, claramente podemos observar la Tg del PAAc y la Tm del PP para injertos del 33% y 70%, pero para injertos del 300%, solo aparece una transición con una mayor entalpía. Esto se debe a que a injertos del 33% y 70 %, todavía la película injertada es flexible y no así para injertos del 300% (la película contiene mucho más PAAc y se enciman las transiciones), en la que la película a ese porcentaje ha sufrido una gran modificación, incluso ya no es flexible en contacto con las manos.

Sistema	Tg (°C)	Tm (°C)
PP	-17*	169.5
PP-g-PAAc (33 % injerto)	134.6 (PAAc)	170.2 (PP)
PP-g-PAAc (70 % injerto)	119.6 (PAAc)	174.1 (PP)
PP-g-PAAc (300 % injerto)		172.6
PP-g-PAAc reticulado (70 % injerto) mediante γ	124.5 (PAAc)	166.3 (PP)
IPN 1	117.1 (IPN)	166.8 (PP)
2° calentamiento de PP-g-PAAc (70 % injerto)		159.1
2° cal. de PP-g-PAAc reticulada (70 % injerto) mediante γ		152.2
2° calentamiento para IPN 1		154.5

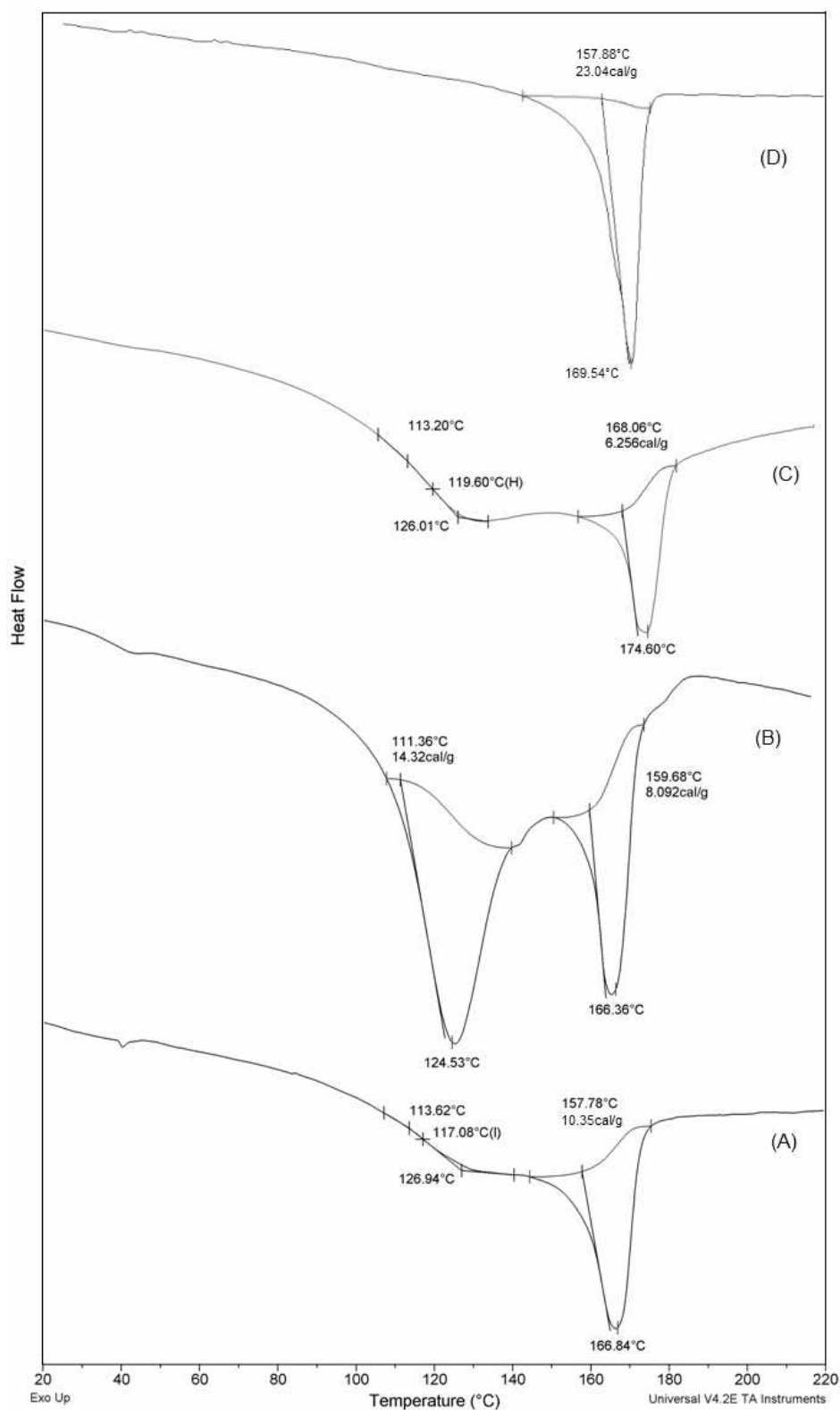
Tabla 5.7. Resultados de los termogramas para diferentes sistemas

*Dato tomado de polymer handbook (iPP, 100% cristalinidad Tm= 171°C y 80% Tm = 167°C).

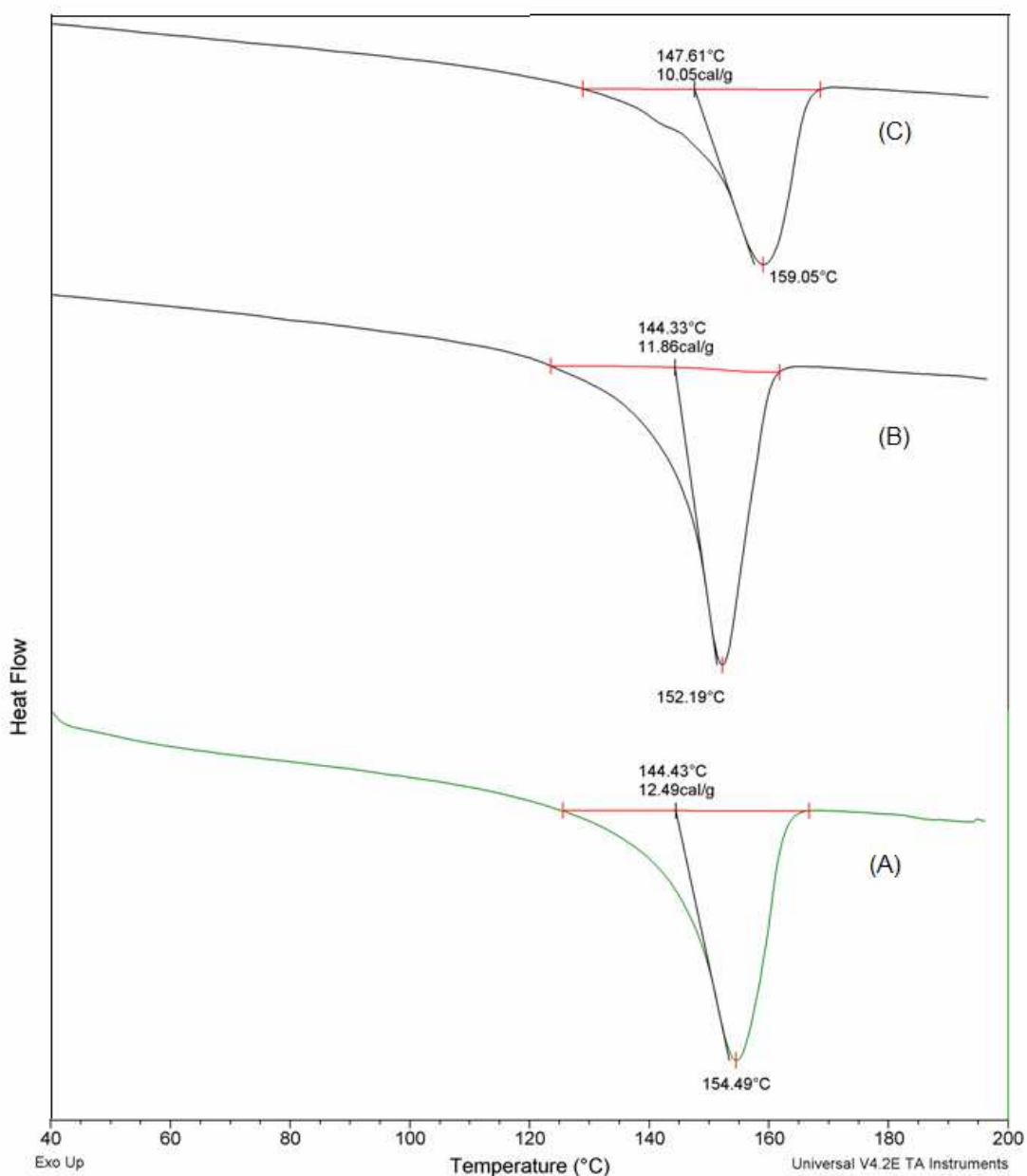
En la gráfica 5.14 podemos observar los termogramas para el PP, PP-g-PAAc (70% injerto), PPg-g-PAAc (70% injerto y reticulado con γ) e IPN 1. Se observa que la Tg aumenta cuando esta reticulado el PAAc, debido a una estructura de red la cual es más rígida y compacta, y por lo tanto fluye hasta que se rompen los puntos de reticulación, a una temperatura mayor. Para la IPN1 y PP-g-PAAc (70% injerto) se ve mejor definida la Tg (117°C), aunque se esperaba ver dos Tg en la IPN 1, una a 116°C para PAAc y una a 131°C para PNIPAAm, pero esto no se da por la cercanía en sus valores y la unión de sus transiciones. Cuando a los sistemas se les aplica un segundo calentamiento (gráfica 5.15), sólo parece un pico cercano a 155°C, se puede ver que el PP se funde y los polímeros PAAc y PNIPAAm empiezan a fluir, por lo que forman una sola transición, lo cual se comprueba con un aumento en la entalpía.



Gráfica 5. 13. Termogramas DSC de PP-g-PAAc: A) 33 % injerto, B) 70 % injerto y C) 300 % de injerto a velocidad de calentamiento de 10°C/min en un intervalo de 20 a 220 °C.



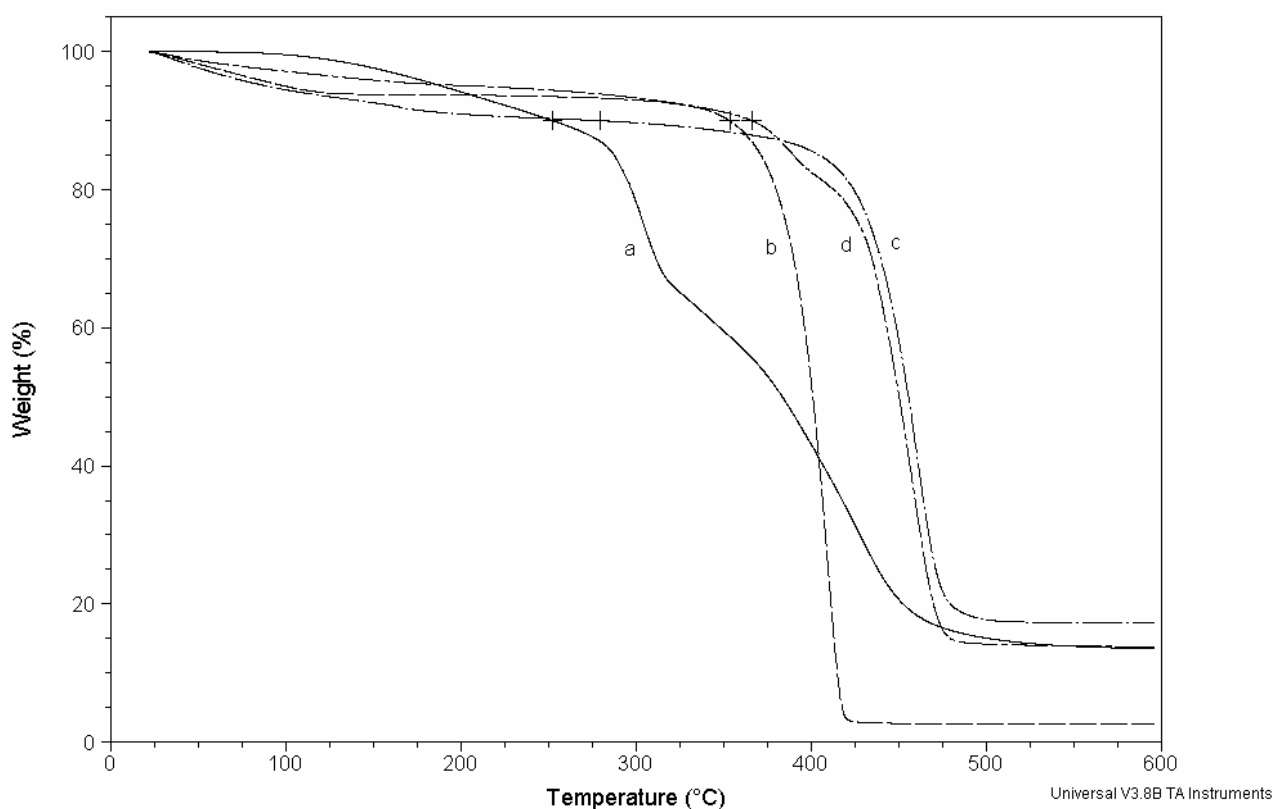
Gráfica 5.14. Termogramas DSC para diferentes sistemas: A) IPN1; B) PP-g-PAAc reticulado (70 % injerto) por radiación gamma; C) PP-g-PAAc (70% injerto) y D)PP, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un intervalo de 20 a 220 °C.



Gráfica 5.15. Termogramas DSC (2o calentamiento) para diferentes sistemas: A) IPN1; B) PP-g-PAAc reticulada (70 % injerto) por radiación gamma; y C) PP-g-PAAc (70% injerto), a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un intervalo de 40 a 220 °C.

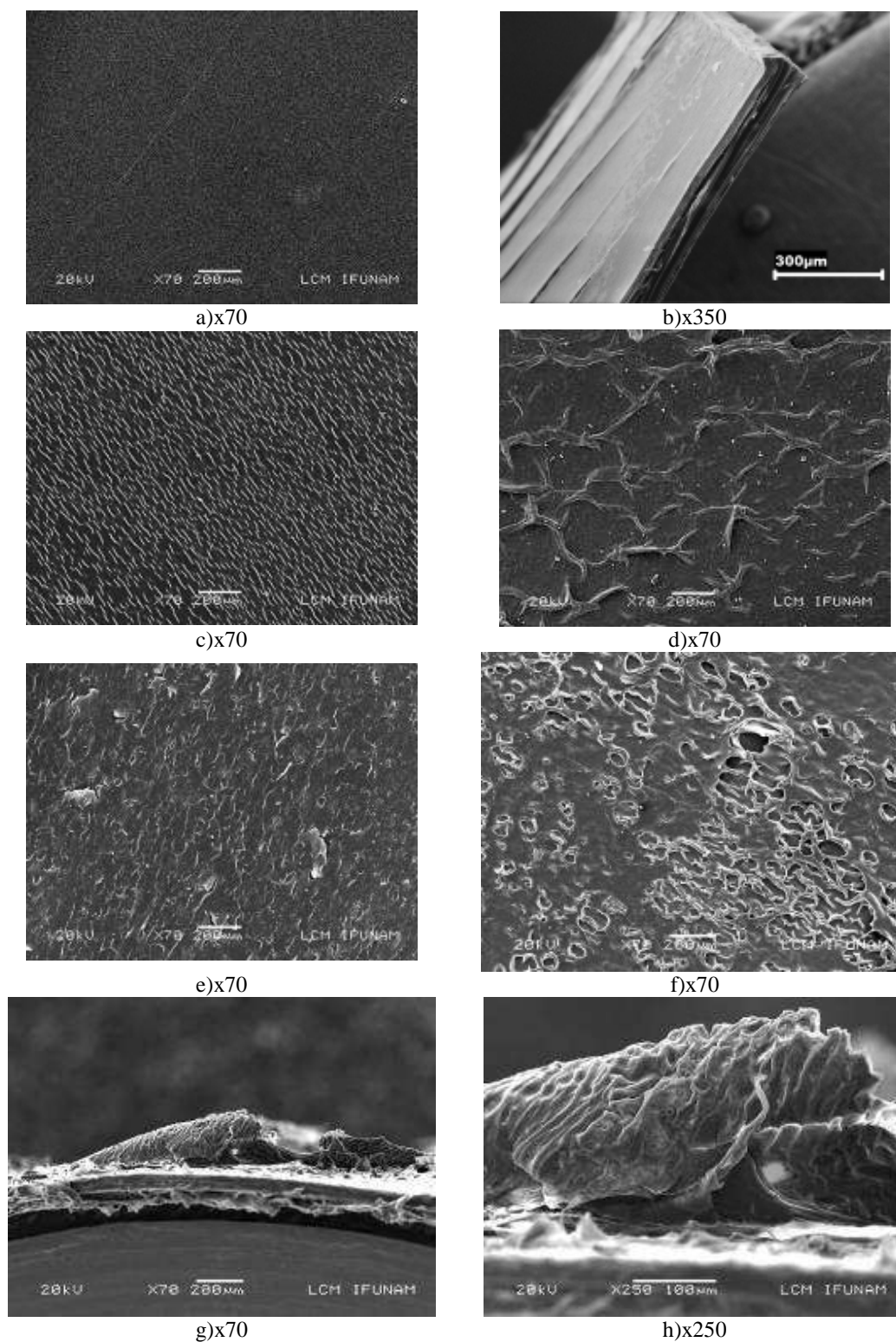
La figura 5.16 muestra las curvas termogravimétricas para diferentes sistemas, se puede observar una pérdida del 10% en peso para todas las curvas excepto para el PAAc alrededor de 100°C, debido probablemente al agua residual presente en las muestras. El PAAc presenta 2 temperaturas de descomposición 304°C y a 400°C y la PNIPAAm a 401°C. El PP-g-PAAc (70% injerto) reticulado presenta un incremento en su estabilidad térmica alrededor de 450°C y su resistencia térmica se conservó cuando forma la IPN 1. Un punto

importante aquí, es que en las aplicaciones los polímeros inteligentes utilizan intervalos que no son mayores a 100 °C, al ser un material nuevo es importante obtener datos de TGA, aunque los polímeros presentados en esta tesis no trabajan a temperaturas mayores a 100°C. Por ejemplo en el cuerpo humano sería una temperatura de alrededor de 37°C.



Gráfica 5.16. TGA para diferentes sistemas: a) PAAc, b) PNIPAAm, c) PP-g-PAAc reticulado (70% injerto) y d) IPN 1.

La morfología de los sistemas estudiados se muestra en la gráfica 5.17, El PP muestra una morfología homogénea. El injerto de PAAc en PP con 85% vista de canto muestra algunas fisuras ocasionadas por su manipulación, pero en realidad para una amplificación de x350 sólo se ve la parte de PAAc que recubre al PP. El injerto de PP-g-PAAc (70% injerto) muestra una estructura diagonal e injertos del 290% una estructura de redes. La película reticulada con MBAAm presenta una superficie más densa. La IPN1 muestra una microestructura con una gran variedad de relieves y hoyos, cuando vemos el canto podemos observar como fue afectada por las tantas veces que fue sometida a hinchamientos. Es difícil que el SEM pueda darnos la estructura molecular de las redes poliméricas, se necesitarán amplificaciones arriba de x100 000, pero sí nos puede dar morfologías físicas.



Gráfica 5.17. SEM para varios sistemas: a) Película de PP; Injertos PP-g-PAAc: b) 84% (canto); c) 70 % y reticulada con γ ; d) 290 % y reticulada con γ y e) 290 % y reticulada con γ en presencia de MBAAm. IPN 1 (después de varios sometimientos a hinchamientos): f) Vista superior, g) Vista lateral 1, h) Ampliación de g

Zhang^[31] (esquema 5.8) mostró espectros de infrarrojo para hidrogeles de PNIPAAm con las siguientes bandas: Amida I (~ 1644 cm⁻¹), la cual consiste de C=O stretching; y amida II (~ 1538 cm⁻¹), incluye vibraciones N-H. Sciarrata¹⁰ (esquema 5.8) estudió PP isotáctico recubierto con PAAc via plasma y observó las principales bandas características del PAAc y PP: Las bandas -CH₃, -CH₂ y -CH stretching, entre 3030 y 2740 cm⁻¹, y la banda del carbonilo C=O stretching en aproximadamente 1714 cm⁻¹. Los espectros de infrarrojo (FTIR-ATR), gráfica 5.18, de las muestras sintetizadas, confirman la presencia de PAAc y PNIPAAm en la IPN 1, con las bandas características en 1641 cm⁻¹, y 1715 cm⁻¹ de los grupos C=O para NIPAAm y AAc respectivamente, y 1538 cm⁻¹ para N-H de la amida del NIPAAm, además de las bandas características para el PP.

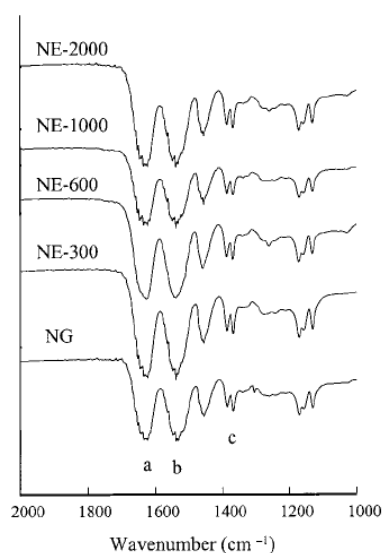


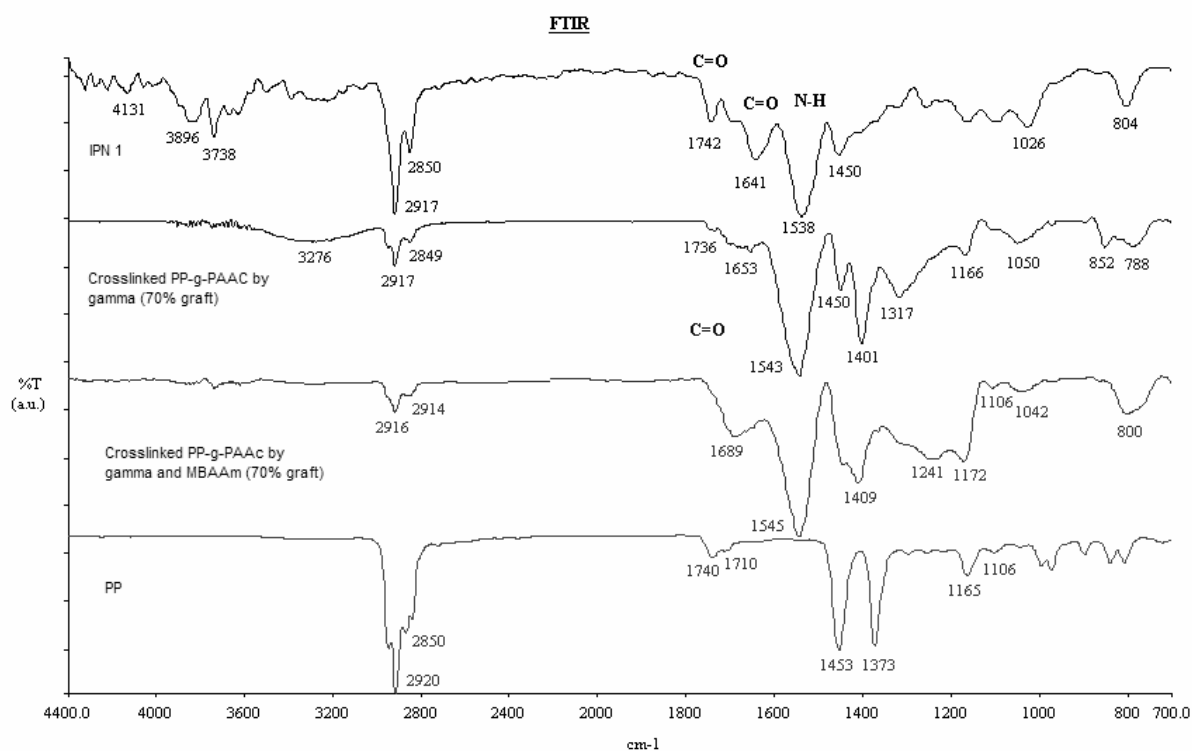
Figure 1. FT-IR spectra of the conventional and PEG-modified PNIPAAm hydrogels: (a) ~1644 cm⁻¹, (b) ~1538 cm⁻¹, and (c) ~1386 and ~1367 cm⁻¹.

Corresponding peak assignments for molecular vibrations of isotactic polypropylene and poly (acrylic acid) (ν_{as} ? asymmetric stretching, ν_s symmetric stretching, δ_{as} asymmetric bending, δ_s symmetric bending, r_{as} asymmetric rocking, r rocking, w wagging, $\delta_{o.o.p}$ out of plane bending, $\delta_{i.p}$ in plane bending)

Isotactic polypropylene								
Wave number (cm ⁻¹)	3030-2740	1456-1375	1163	996	969	898	841	807
Molecular vibrations	$\nu_{as,s}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$ $\nu(\text{C-H})$	$\delta_{as,s}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$	$\nu_{as}(\text{C-C})$ [47] $r_{as}(\text{CH}_3)$ $w(\text{CH})$	$r_{as}(\text{CH}_3)$	$r_{as}(\text{CH}_3)$ $\nu_{as}(\text{C-C})$	$\nu_{as,s}(\text{C-C})$ $r_{as}(\text{CH}_3)$	$r(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{C-C})$ $r(\text{CH}_2)$
Poly(acrylic acid)								
Wave number (cm ⁻¹)	3700-2800 (broad)	2945	1715	1451-1412	1234-1167	936 (shoulder)	800	
Molecular vibrations	$\nu_{\text{dimer-polymer}}(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{C-H})$ $\delta(\text{O-H})$ $\delta_{as,s}(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{C-O})$	$\delta(\text{O-H})_{o.o.p}$	$\delta(\text{C-H})_{o.o.p}$	

Esquema 5.8. IR para PP, PAAc y PNIPAAm.

¹⁰ V. Sciarratta, U. Vohrer, D. Hegemann, M. Müller, C. Oehr; Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid; Surface & Coatings Technology 2003, vol. 174-175: pp. 805-810.



Gráfica 5.18. FTIR para diferentes sistemas: PP, PP-g-PAAC (70% injerto) reticulado mediante radiación gamma con y sin presencia de MBAAm e IPN 1.

La técnica de IR nos ayuda a confirmar la existencia de PAAC en el injerto y reticulado, además de la PNIPAAm presente en la IPN 1.

La IPN 2 no presentó sensibilidad a la temperatura, aunque se pudo captar un 8% en mol de PNIPAAm. No se hizo su caracterización debido a que no presentó sensibilidad a la temperatura y por lo tanto no aparece en la parte de DSC, TGA y FTIR. Como se planteó anteriormente las causas por las cuales la IPN 2 sólo capta el 8% en mol, el reticular la 1^a red polimérica con MBAAm no es un buen camino para formar la IPN.

6. CONCLUSIONES

Se presentó una nueva estrategia para formar redes poliméricas injertadas en una matriz polimérica hidrofóbica, la cual puede ser manipulada más fácilmente que el hidrogel por sí sólo. Se sintetizaron IPNs de dos polímeros inteligentes (PAAc y PNIPAAm) injertados en PP, pero se obtuvieron bajas cantidades de PNIPAAm en la IPN (88/12 % mol para IPN1 y 92/8 % mol para IPN 2), debido a las interacciones de puentes de hidrógeno del PAAc y problemas para la difusión del monómero y reactivos para la polimerización-reticulación de PNIPAAm, lo cual afecta a las propiedades fisicoquímicas del material. Las interacciones entre la amida y el carboxilo, que son componentes de la IPN, afectan a su sensibilidad a la temperatura y pH, aunque no de una manera importante debido a que los puntos críticos permanecen casi igual que para los hidrogeles solos de PAAc y PNIPAAm. La velocidad de respuesta de las IPNs es muy rápida en alrededor de 3 min. Todos los sistemas sintetizados presentaron absorción de agua con sensibilidades arriba de 1, debido al carácter hidrofílico del PAAc y PNIPAAm, con lo que presentan un gran potencial en diferentes aplicaciones tales como farmacia, biomateriales, sensores e ingeniería. Por el carácter inteligente del PAAc y PNIPAAm presente en la IPN, la película se contrae por arriba de la LCST y por debajo del pH crítico; y se hincha por debajo de la LCST y por arriba del pH crítico, entonces la IPN absorbe a temperatura ambiente (25°C) gran cantidad de agua.

Fueron sintetizados injertos de PP-g-PAAc por el método de preirradiación oxidativa a una dosis de 30kGy, temperatura de reacción de 50°C y concentración del monómero de 40% vol; a diferentes tiempos de reacción (20 a 75 min) con injertos del 33% al 826%.

Fueron reticulados intermolecularmente injertos de PP-g-PAAc por medio de radiación ionizante y en presencia y no de un agente entrecruzante MBAAm, obteniéndose mejores resultados en la formación de las IPN para reticulación sin presencia de MBAAm y favoreciendo la reticulación del PAAc en medio acuoso.

La IPN 1 presenta respuesta al pH y temperatura, con puntos críticos y sensibilidades siguientes: LCST y termosensibilidad en agua (pH 7) de 35°C determinadas mediante pruebas de hinchamiento (S_T 1.2) y 33°C mediante DSC; en pH 3, 32°C mediante hinchamiento (S_T 2.5) y 36°C por DSC; y en pH 8 no aparece una LCST por hinchamiento,

aunque si presenta un S_T de 1.5. La diferencia entre pH 7 (agua) y pH 8 (buffer) que debería ser similar se debe a que la fuerza iónica en presencia de la disolución buffer y agua son diferentes, favoreciendo el hinchamiento las disoluciones tampón. La IPN 2 no presenta sensibilidad a la temperatura, debido a la baja cantidad de PNIPAAm presente (IPN 1 tiene 12 % e IPN 2 el 8% en mol).

La sensibilidad al pH y su punto crítico, sí aparecen para ambas IPNs y es similar, pH crítico de 5.2 y S_{pH} de 1.5, ya que están formados en su mayor parte por PAAc. Los injertos y reticulados de PP-g-PAAc presentan un pH crítico de 5.4 y una S_{pH} de 2, para PP-g-PAAc (70%), 4 para PP-g-PAAc reticulado con radiación gamma (70% injerto) y 3 para PP-g-PAAc reticulado en presencia de MBAAm (70% injerto). Entre más reticulado este el PAAc, menor porcentaje de hinchamiento, debido a esto una mayor red más compacta con una densidad de reticulación mayor impide una buena difusión del NIPAAm y otros aditivos necesarios al interior de la red y por lo tanto una definición más clara en su respuesta al pH. La reversibilidad para PP-g-PAAc reticulado en agua no es total, debido a la influencia de hinchamientos previos.

La películas se ven influenciadas por su historial de hinchamiento, entre más sean sometidas a hinchamientos previos, más porcentaje de hinchamiento tendrán, debido a la ruptura de las interacciones intermoleculares del grupo carboxílico del PAAc. Además, las moléculas de agua que solvatan al polímero producen una autoaceleración (lo cual ya fue reportado), provocando un mayor porcentaje de hinchamiento.

Por FTIR-ATR se pudo comprobar la presencia de los grupos funcionales presentes en las películas. Por DSC se obtuvieron las T_g y T_m presentes, comprobando la existencia de PAAc y PNIPAAm en la modificación de la matriz polimérica PP. El TGA ayudó a demostrar la resistencia térmica del material, comprobando que para fines prácticos no se llega a la temperatura de descomposición. Con SEM se pudo observar claramente la morfología de las películas, apoyando las observaciones vistas por los problemas de difusión.

El estudio podría continuar con la síntesis de una IPN en la que se sintetice una 1ª red polimérica PP-g-PNIPAAm y una 2ª red polimérica de PAAc, y así aumentar la cantidad de PNIPAAm en la IPN.

7. BIBLIOGRAFÍA

- 1) E. Bucio, G. Burillo, E. Adem, X. Coqueret; Temperature Sensitive Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide) Grafted Onto Electron Beam-Irradiated Poly(propylene); *Macromol. Mater. Eng.* 2005; vol. 290; No. 8; pp. 745-752.
- 2) M. K. Yoo, Y. K. Sung, Y. M. Lee, C. S. Cho; Effect of polyelectrolyte on the lower critical solution temperature of poly(N-isopropyl acrylamide) in the poly(NIPAAm-co-acrylic acid) hydrogel; *Polymer* 2000, vol. 41; No. 15, pp. 5713-5719.
- 3) D. Schmaljohann; Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery; *Advanced Drug Delivery Reviews* 2006, vol. 58; No. 15; pp. 1655-1670.
- 4) Y. Murali Mohan, Kurt E. Geckeler; Polyampholytic hydrogels: Poly(N-isopropylacrylamide)-based stimuli-responsive networks with poly(ethyleneimine); *Reactive & Functional Polymers* 2007; vol. 67; No. 2; pp. 144-155.
- 5) N. Kun, Kimb S., W. Dae-Gyun, S. K. Bo, N. Y. Han, C. Hyung-Min, P. Keun-Hong; Synergistic effect of TGF β -3 on chondrogenic differentiation of rabbit chondrocytes in thermo-reversible hydrogel constructs blended with hyaluronic acid by in vivo test; *J. of Biotechnology* 2007; vol. 128; No. 2, pp. 412-422.
- 6) M. Ulbricht, S. Özdemir, C. Geismann; Functionalized track-etched membranes as versatile tool to investigate stimuli-responsive polymers for “smart” nano- and Microsystems; *Desalination* 2006, vol. 199; No. 1-3; pp. 150-152.
- 7) M. Ali, S. Brocchini; Synthetic approaches to uniform polymers; *Advanced Drug Delivery Reviews* 2006, vol. 58; No. 15; pp. 1671-1687.
- 8) A. S. Hoffman; “Intelligent” polymers in medicine and biotechnology; *Macromol. Symp.* 1998, vol. 98, pp. 645-664.
- 9) Y. Zhao, J. Kang, T. Tan, Salt-, pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly(aspartic acid) and poly(acrylic acid), *Polymer* 2006, No. 47, pp. 7710.
- 10) O. Palacios, R. Aliev, G. Burillo, *Journal of Applied Polymer Science*, Radiation graft copolymerization of acrylic acid and N-isopropylacrilamide from binary mixtures onto polytetrafluoroethylene; *Polymer Bull.* 2003, Vol. 51, pp. 191-197.

-
- 11) E. Adem, M. Avalos-Borja, E. Bucio, G. Burillo, F. F. Castillon, L. Cota, Surface characterization of binary grafting of AAc/NIPAAm onto poly(tetrafluoroethylene) (PTFE), Nucl. Instr. and Meth. B 2005, Vol. 234, pp 471-476
 - 12) L.A. Utracki. Commercial Polymer Blends, ed 1st, Ed. Chapman & Hall, London, UK, 1998.
 - 13) S.C. Kim and L. H. Sperling; IPNs around the world, Science and Engineering; Ed. Jhon Wiley & Sons, New York; 1997.
 - 14) Sitio en internet: www.textoscientificos.com/polimeros/polipropileno
 - 15) J. Karger-Kocsis; Polypropylene, an A-Z reference. Ed. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1999.
 - 16) J. L. Escobar, D. M. García, D. Zaldivar e Issa Katime; Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos, Revista Iberoamericana Polímeros 2002, Vol. 3, No. 3.
 - 17) H. G. Schild; Poly(N-isopropilacrylamide): Experiment, theory and application. Prog. Polym. Sci. 1992; vol. 17, pp. 163-249.
 - 18) Noelia Cachafeiro Andrade; Tesina de Licenciatura: Hidrogeles acrílicos sensibles a cambios de pH para control de liberación de fármacos, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, España; 2006.
 - 19) Sitio de internet: www.pslc.ws/spanish/electro.htm
 - 20) Brandrup, J.; Immergut, Edmund H.; Grulke, Eric A.; Abe, Akihiro; Bloch, Daniel R ; Polymer Handbook; Ed. John Wiley & Sons, ed. 4th; 2005.
 - 21) Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada; Surface modification of polymers by grafting; Advances in Polymer Science 1998; vol. 137; pp. 1-39.
 - 22) R Woods and A. Pikaev; Applied Radiation Chemistry, Radiation Processing; Ed. A Wiley-Interscience publication, New York, 1994.
 - 23) A. Chapiro; Radiation Chemistry of Polymeric Systems; Ed. Interscience, New York; 1962.
 - 24) Emilio Bucio Carrillo; Tesis de doctorado: Formación de películas de cristales líquidos poliméricos en poli(propileno), Facultad de Química, UNAM, México; 1999
 - 25) Manuel Navarrete y Luis Cabrera. "Introducción al estudio de los radioisotopos", ed. 2^a, Ed. Facultad de Química, 1993.
 - 26) Juan Azorin Nieto, Cuadernos del ININ: dosimetría termoluminiscente, ed. 2^a, 1987.
-

-
- 27) X. Zhang, D. Wu, C. Chu; Synthesis, characterization and controlled drug release of therosensitive IPN-PNIPAAm hydrogels; *Biomaterials* 2004; vol. 25; pp. 3793-3805.
- 28) Andrea Diaz Hinojosa; Tesis de Licenciatura: Estudio de la respuesta al pH de un sistema polimérico inteligente formado por el injerto binario de ácido acrílico/N-isopropilacrilamida en politetrafluoroetileno, Facultad de Química, UNAM, México; 2005.
- 29) B.D. Gupta and A. Chapiro; "Preparation of Ion-exchange membranas by grafting acrylic acid into pre-irradiated polymer films-1, grafting into polyethylene 1989; *Eur. Polym. J.*; vol. 25; No. 11; pp. 1137-1143.
- 30) Kandako Kaji, Yoshinori Abe, Masaki Murai, Noboru Nishioka, and Kouichi Kosai; Radiation-Grafting of Acrylic Acid onto Ultrahigh Molecular, High-Strength Polyethylene Fibers; *Journal of Applied Polymers Science* 1993; vol. 47; pp. 1427-1438.
- 31) Omar G. M. Palacios González; Tesis de doctorado: Funcionalización de películas de PTFE mediante el injerto binario de NIPAAm y AAC, Facultad de Química, UNAM, México; 2004.
- 32) D. W. Clegg, A. A. Collyer, Irradiation effects on polymers, Ed. Elsevier Applied Science, New York 1991.
- 33) A. Prior-Cabanillas, I. Quijada-Garrido, G. Frutos, J.M. Barrales-Rienda; Influence of the swelling history on the swelling kinetics of stimuli-responsive poly[(N-isopropylacrylamide)-co-(methacrylic acid)] hydrogels 2005; *Polymer*; Vol. 46; pp. 685-693.
- 34) E. Jabbari, S. Nozari; Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution; *European Polymer Journal* 2000; vol. 36; pp. 2685-2692.
- 35) V. K. Ivanchenko, Z. F. Il'icheva, D.M. Margolin, N. A. Slovokhotova, F. F. Sukhov, Radiolysis of polyethylene at the Ultrahigh dose rates produced pulsed high-current electron accelerators, *High Energy Chem.* (Engl. Transl.) 1986, Vol. 14, No. 4.
- 36) M. R. Guilherme, R. da Silva, A. F. Rubira, G. Geuskens, E. C. Muniz; Thermo-sensitive hydrogels membranes from PAAm networks and entangled PNIPAAm: effect of temperature, cross-linking and PNIPAAm contents on the water uptake and permeability; *Reactive & Functional Polymers* 2004; vol. 61, No. 2, pp. 233-243.
- 37) X. Zhang, Y. Yang, T. Chung, K. Ma; Preparation and Characterization of fast Responsive Macroporous Poly(N-isopropylacrylamide); *Langmuir* 2001, vol. 17; pp. 6094-6099.
-

- 38) V. Sciarratta, U. Vohrer, D. Hegemann, M. Müller, C. Oehr; Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid; *Surface & Coatings Technology* 2003, vol. 174-175: pp. 805-810.
- 39) Juan Carlos Ruiz Bucio. Tesis de Licenciatura: Modificación de películas de polipropileno con un injerto binario de 4-vinilpiridina y N, N-dimetilaminoetilmetacrilato, Facultad de Química, UNAM, México; 2001.
- 40) Juan Carlos Ruiz Bucio. Tesis de Maestría: Evaluación económica y propuesta técnica de un laboratorio de Dosimetría, Facultad de Química, UNAM, México; 2005.
- 41) Emilio Bucio Carrillo. Tesis de Maestría: Injerto de monómeros funcionales derivados de acrilatos en películas de polietileno inducidos por radiación gamma, Facultad de Química, UNAM, México; 1996.