



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**INJERTO BINARIO DE N-ACRILOXISUCCINIMIDA/N-
ISOPROPILACRILAMIDA SOBRE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO
MEDIANTE RADIACIÓN GAMA Y POSTERIOR RETICULACIÓN CON
POLILISINA**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q.I. LORENA GARCÍA URIOSTEGUI



TUTOR: Dra. S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Macromoléculas perteneciente al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante mis estudios de maestría en el Programa de Ciencias Químicas

A DGAPA UNAM proyecto IN200108

A la Dra. Burillo por su apoyo y ayuda durante la realización de mis estudios

Al Sr. Ham, Dra. Susana Castillo y Sr. Saúl Trujillo por su valiosa ayuda técnica y en el laboratorio

Al Fís. F. García, Fís. B. Leal y al Dr. E. Cruz por su colaboración en la irradiación de muestras

A J. Cañetas y Sr. Roberto del Instituto de Física por su apoyo para la caracterización en el microscopio electrónico de barrido y en el microscopio de fuerza atómica

A todos mis compañeros del laboratorio de macromoléculas, por su amistad

Este trabajo se presentó en los siguientes congresos:

1.- XLI Congreso de la Sociedad Química de México;
Palacio de Minería, Ciudad de México; 24 – 28 de
septiembre de 2006.

**2.- International Symposium on Stimuli-Responsive
Materials;** Hattiesburg, Mississippi, USA; 30 y 31 de
octubre de 2007.

3.- 2nd International Nuclear Chemistry Congress;
Cancun, México; 13 – 18 de abril de 2008.

ÍNDICE

Resumen	V
Introducción	1
Objetivos	3
Capítulo 1. Generalidades	
1.1 Polímeros	4
1.2 Radiación	8
1.2.1 Tipos de radiación	8
1.2.2 Interacción de la radiación con la materia	9
1.2.3 Fuentes de radiación gamma	12
1.2.4 Efectos de la radiación en polímeros: reticulación y degradación	14
1.3 Injerto	16
1.3.1 Métodos de Injerto	16
1.3.1.1 Injerto por métodos Químicos	16
1.3.1.2 Injerto por Radiación	17
1.3.1.3 Injerto Fotoquímico	19
1.3.1.4 Injerto por plasma	20

1.3.1.5 Injerto enzimático	20
1.3.2 Factores que influyen en el injerto	
1.3.2.1 Efecto del Monómero	20
1.3.2.2 Efecto de la intensidad y dosis de radiación	21
1.3.2.3 Efecto de la temperatura	22
1.4 Polímeros Sensibles o Inteligentes	22
1.4.1 Polímeros Termosensibles	25
1.4.2 Polímeros pH sensibles	26
1.5 N-Isopropilacrilamida	28
1.6 N-Acrlaxisuccinimida	30
1.7 Técnicas de Caracterización	
1.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR)	31
1.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	33
1.7.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	35
1.7.4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	36
1.7.5 Análisis Elemental	37

1.7.6 Espectroscopia Ultravioleta – Visible	38
Capítulo 2. Desarrollo Experimental	41
2.1 Reactivos Utilizados	42
2.1.1 Purificación de la N-Isopropilacrilamida	42
2.1.2 Síntesis de la N-acriloxisuccinimida	43
2.1.3 Purificación de los Disolventes	44
2.1.4 Preparación de la películas de polipropileno	44
2.2 FORMACIÓN DEL COPOLIMERO DE INJERTO DE PP-g-(NAS/NIPAAM) MEDIANTE DEL MÉTODO DE PREIRRADIACIÓN OXIDATIVA	45
2.3 RETICULACIÓN DE PP-g-(NAS/NIPAAM) CON POLILISINA	49
2.4 Caracterización de la películas	50
2.4.1 Determinación del hinchamiento límite, temperatura crítica de solución (LCST) y reversibilidad	50
2.4.2 Otras caracterizaciones	52
Capítulo 3. Resultados y discusión	54
3.1 Injerto del NAS/NIPAAM sobre películas de polipropileno	54
3.1.1 Mecanismo de injerto	54

3.1.2 PP-g-(NAS/NIPAAm) a diferentes dosis de radiación	58
3.1.3 PP-g-(NAS/NIPAAm) a diferentes intensidades	59
3.1.4 PP-g-(NAS/NIPAAm) a diferentes w/w de los monómeros	60
3.1.5 Determinación del hinchamiento límite, temperatura crítica de solución y reversibilidad	63
3.1.6 Espectro de Infrarrojo (FTIR-ATR)	67
3.1.7 Análisis Termogravimétrico	69
3.1.8 Calorimetría Diferencial de Barrido	71
3.2 Reticulación de PP-g-(NAS/NIPAAm) con polilisina	73
3.2.1 Espectro de Infrarrojo	73
3.2.2 Espectroscopia Ultravioleta Visible	74
3.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	76
Conclusiones	78
Referencias	81

RESUMEN

Se ha desarrollado y caracterizado un nuevo sistema, basado en el injerto binario de N-acriloxisuccinimida (NAS), ester activo que reacciona fácilmente con grupos amino que se ha utilizado para inmovilizar biomolécula y el monómero termosensible N-isopropilacrilamida (NIPAAm). Estos monómeros se injertaron sobre películas de polipropileno (PP), mediante el método de preirradiación oxidativa utilizando radiación gamma. Se estudió los efectos de la dosis radiación y la intensidad (dosis por unidad de tiempo de radiación), así como la relación en peso de los monómeros y el tiempo de reacción en las muestras a injertar. La estructura química del PP-g-NAS/NIPAAm fue caracterizada por FTIR-ATR, sus propiedades físicoquímicas se caracterizaron por DSC y TGA. Las propiedades de sensibilidad a la temperatura LCST (Lower Critical Solution Temperature) fueron determinadas por hinchamiento y ángulo de contacto. Los resultados muestran que se conserva la termosensibilidad del NIPAAm mostrando una LCST alrededor de los 31°C. Tomando en consideración la propiedad del NAS para inmovilizar biomoléculas, se obtuvo la reticulación del sistema injertado con la polilisina.

INTRODUCCIÓN

Existen en la actualidad materiales avanzadas que pertenecen al área de los polímeros y que se conocen con el nombre de "materiales inteligentes". Estos materiales son aquellos que experimentan un cambio físico o químico en respuesta a pequeños cambios externos en las condiciones ambientales (estímulos físicos o químicos). La Poli(N-isopropilacrilamida) es un polímero muy empleado, que pertenece a este tipo de "polímeros inteligentes", debido a que exhibe una LCST ("lower critical solution temperatura") alrededor de los 32 °C.

Una forma de sintetizar los polímeros inteligentes es mediante el injerto de monómeros, que sean capaces de responder a estímulos tales como pH o temperatura, en un matriz polimérica. La ventaja de esta estructura es que tienen mejores propiedades mecánicas a diferencia de otras estructuras como los geles, además de que se pueden obtener en forma reticulada o de red entrecruzada.

La radiación ionizante ha sido ampliamente utilizada en los procesos poliméricos durante varios años. Es la radiación con energía suficiente para ionizar moléculas o átomos al pasar a través de la materia.

Las radiaciones ionizantes utilizadas, desde el punto de vista químico, son rayos X, rayos gamma, electrones acelerados de alta energía, rayos beta, iones acelerados, partículas aceleradas cargadas positivamente; siendo los más utilizados, en procesos que involucran radiación ionizante, los rayos gamma y los electrones acelerados.

La radiación puede ser aplicada en diversos sectores industriales tales como la industria biomédica, textil, eléctrica, aeroespacial y farmacéutica entre otras, pero la aplicación de más importancia es la de modificación de polímeros mediante su injerto, por curado, entrecruzamiento y degradación.

En este trabajo se presenta el injerto de una solución de N-acriloxisuccinimida (NAS) y N-isopropilacrilamida (NIPAAm) sobre una matriz polimérica de polipropileno, que posteriormente se reticula con polilisina. La finalidad es obtener un sistema novedoso que tenga respuesta a la temperatura y que posteriormente se buscará que sea capaz de inmovilizar biomoléculas como lípidos en forma de vesículas y que al mismo tiempo sea de fácil manipulación a diferencia de otros trabajos reportados.

Para obtener el sistema injertado se utilizó radiación gamma proveniente de fuentes de radiación de ^{60}Co instaladas en el irradiador Gammabeam del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Se formaron los centros activos en el polipropileno y bajo radiación se injertaron los monómeros de NAS y NIPAAm que se encuentran en solución de tetrahidrofurano y tolueno. En seguida se llevó a cabo la reticulación del poliNAS injertado con la polilisina, la cual da la propiedad de inmovilizar biomoléculas.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Obtener el injerto binario de PP-g- (NAS/NIPAAm) mediante radiación ionizante utilizando la técnica de preirradiación oxidativa; para posteriormente reticular con polilisina.

Objetivos específicos:

- ❖ Encontrar las condiciones óptimas de preparación del copolímero de injerto de N-acriloxisucciinimida (NAS) y N-isopropilacrilamida (NIPAAm) en películas de polipropileno (PP), mediante el estudio de los siguientes parámetros:
 - Relación de en peso (w/w) de los monómeros
 - Dosis de irradiación (kGy)
 - Intensidad (dosis de radiación por unidad de tiempo, kGy/h)
 - Tiempo de reacción

 - ❖ Reticular la película injertada PP-g-NAS/NIPAAm con polilisina

 - ❖ Caracterización del injerto obtenido así como la película reticulada.
-

1.GENERALIDADES

1.1 POLIMEROS^(6,8)

El término “polímero” se refiere a una macromolécula formada de partes llamadas monómeros, estos son moléculas que representan la unidad química repetitiva básica que existe en un polímero los cuales reaccionan químicamente para formar la macromolécula, esta reacción puede llevarse a cabo por dos mecanismos.

Polimerización por adición: En esta reacción se unen moléculas del mismo monómero y ocurre por un mecanismo en el que intervienen la formación inicial de algunas especies reactivas, como radicales libres o iones. La polimerización se presenta en cadena y ocurre en tres etapas; iniciación, propagación y terminación. La polimerización puede ser aniónica, catiónica o por radicales libres.

Polimerización por condensación: Esta se lleva a cabo al reaccionar dos monómeros diferentes, formándose subproductos de bajo peso molecular, como el agua, monóxido de carbono o ácido clorhídrico; se caracteriza porque el grupo funcional de uno de los monómeros reacciona con el grupo funcional del otro monómero de manera sucesiva para formar especies de bajo peso molecular como el dímero, trímero, tetrámero, etc., llamados oligómeros.

Los polímeros se pueden clasificar de acuerdo a la forma en que los monómeros están situados dentro de la estructura macromolecular; cuando un polímero se forma por medio de uniones entre sí de un solo tipo de molécula pequeña o monómero, se le dice homopolímero.



En cambio cuando dos o más monómeros están unidos entre sí, el polímero es denominado copolímero; imaginemos dos monómeros que llamaremos A y B. A y B pueden constituir un copolímero de distintas maneras.

Cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado, el polímero es denominado obviamente, un copolímero alternante:



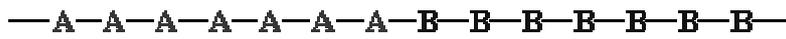
copolímero alternante

En un copolímero al azar, los dos monómeros pueden seguir cualquier orden:



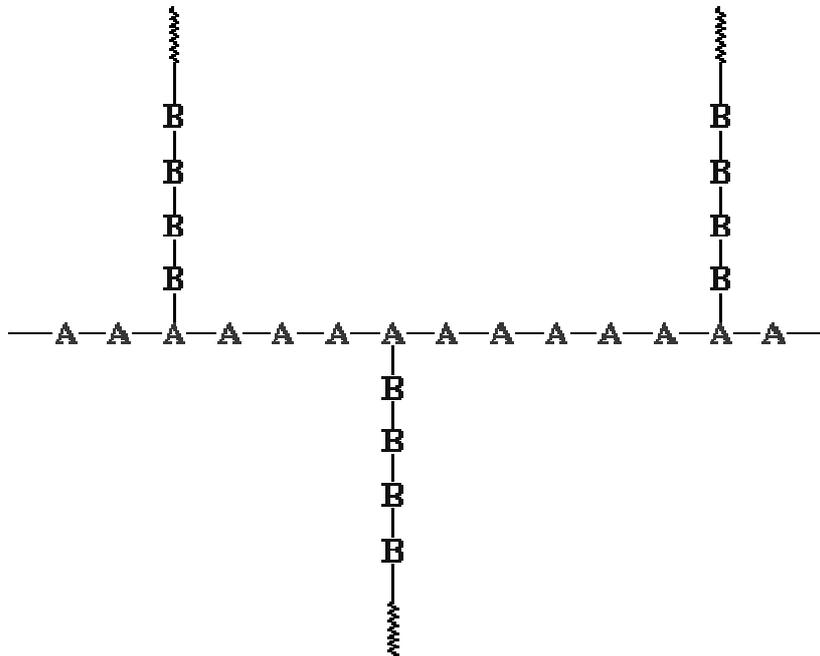
random copolymer

En un copolímero en bloque, diferentes monómeros se van alternando en dos o más unidades monoméricas unidos por enlaces químicos en una sola cadena.



copolímero en bloque

Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero B se encuentran injertadas en una cadena polimérica del monómero A, tenemos un copolímero de injerto:



copolímero de injerto

Los homopolímeros al igual que los copolímeros pueden ser lineales o las cadenas pueden presentar ramificaciones o interconexiones que crean retículos tridimensionales, llamados redes poliméricas, figura 1.1.

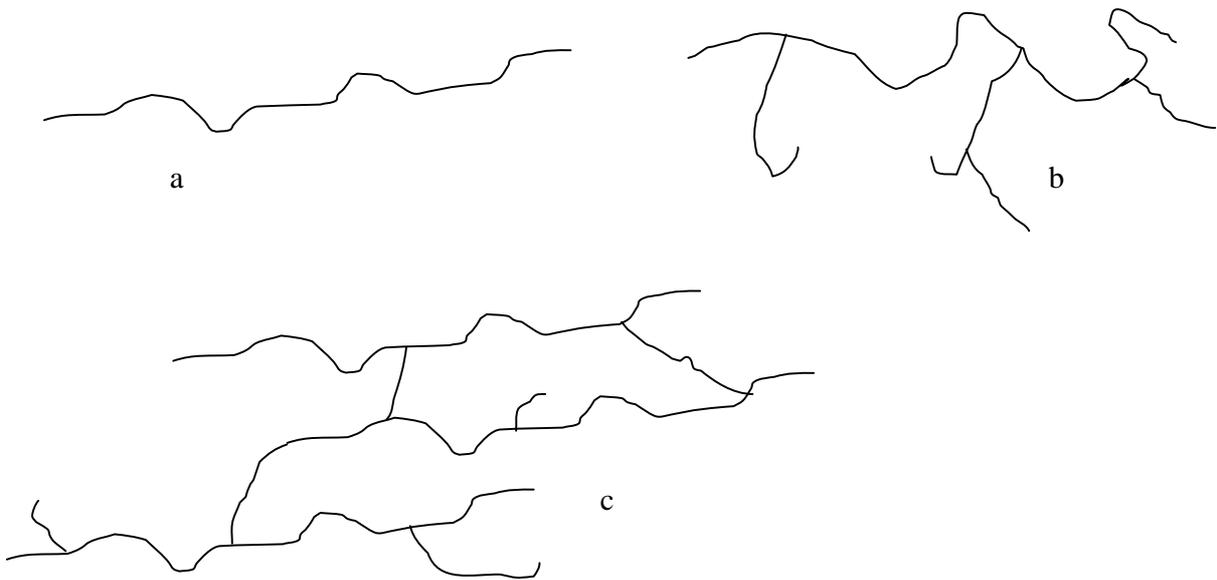


Fig. 1.1 a) Polímero lineal; b) Polímero ramificado; c) Polímero entrecruzado

1.2 RADIACIÓN^(1,3,4,5,6)

La radiactividad fue descubierta en 1896 por Henri Becquerel, como consecuencia directa del descubrimiento de los rayos X por Röntgen, algunos meses antes.

La química de radiaciones es definida como el estudio de los efectos químicos producidos por el paso de la radiación ionizante a través de la materia.

1.2.1 TIPOS DE RADIACIÓN⁽⁵⁾

El espectro electromagnético se divide según su frecuencia y energía en radiación ionizante y no ionizante. En la figura 1.2 se presenta el espectro electromagnético donde se observa los tipos de radiaciones.

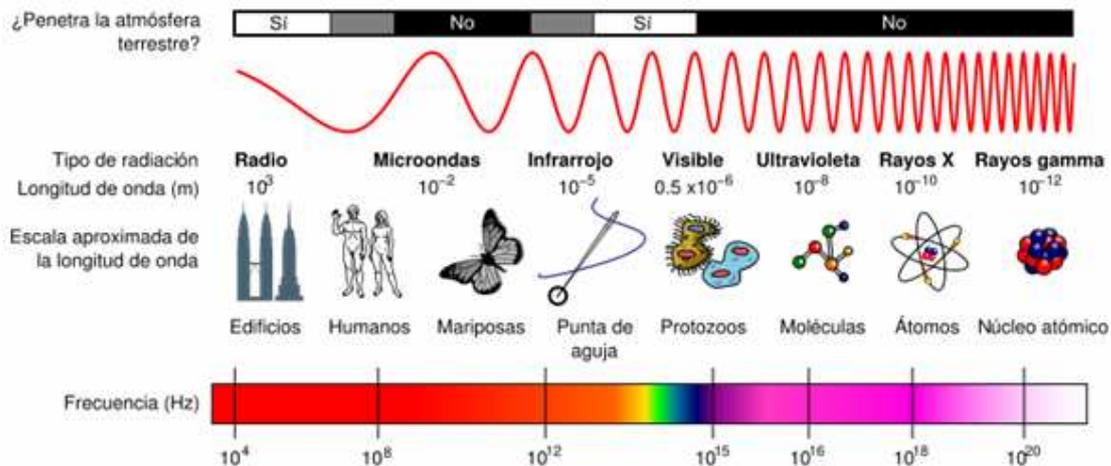


Figura 1.2 Espectro Electromagnético

Radiación no ionizante: incluye todo espectro de radio, infrarrojo y luz visible. Se extiende desde 1 Hz hasta 3×10^{16} Hz. Sus características principales son:

- Bajas energías
- Longitud de ondas grandes
- Las radiaciones no ionizantes, aun cuando sean de alta intensidad no pueden causar ionización

Radiación ionizante: La radiación correspondiente a esta zona va desde la radiación ultravioleta de origen solar, pasando por los rayos X usados en medicina hasta los rayos gamma producto de procesos radiactivos. Esta se extiende desde los 3×10^{16} Hz hasta por encima de 1×10^{24} Hz. Sus características principales son:

- Altas energías
- Longitud de ondas pequeñas
- Tiene la capacidad de ionizar medios

1.2.2 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA^(1,3,5)

La energía ionizante transferida o depositada en la materia, produce un efecto sobre los átomos que la constituyen y cambia sus propiedades, según el tipo de radiación y cantidad de energía disipada.

Los principales mecanismos de interacción de la radiación ionizante con la materia son:

Efecto fotoeléctrico: Es la interacción de un fotón que incide sobre los electrones de un átomo, el fotón desaparece totalmente y se desprende el electrón de un átomo, llamado fotoelectrón, este efecto se realiza en las capas electrónicas interiores, o sea K, L, M y N. Si la energía suministrada es superior a la energía de ligadura del electrón al átomo, aquel es expulsado. Si el lugar vacante es ocupado por un electrón externo, se puede liberar la energía sobrante en forma de rayos X (fenómeno de fluorescencia), figura 1.3.

El proceso fotoeléctrico es el que predomina con radiaciones ionizantes de baja energía ($< 0.1 \text{ MeV}$) y sustancias absorbentes de alto número atómico.

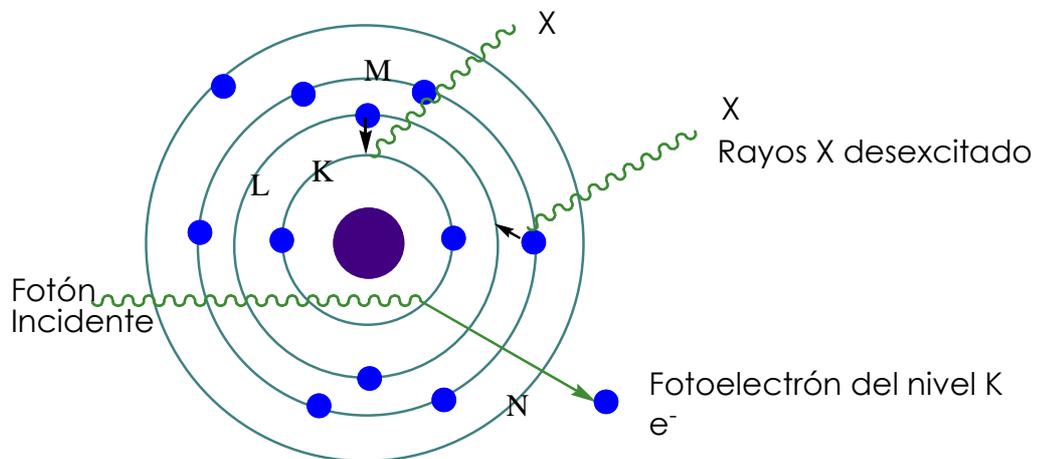


Figura 1.3 Efecto Fotoeléctrico.

Efecto Compton: Ocurre cuando el fotón incidente, cede parte de su energía a un electrón periférico. El resultado es un fotón de menor energía y un electrón desviado de su órbita, figura 1.4. A menudo este efecto es el mecanismo predominante de interacción en el intervalo de energía de 0.1 a 1 Mev así como con materiales con número atómico bajo.

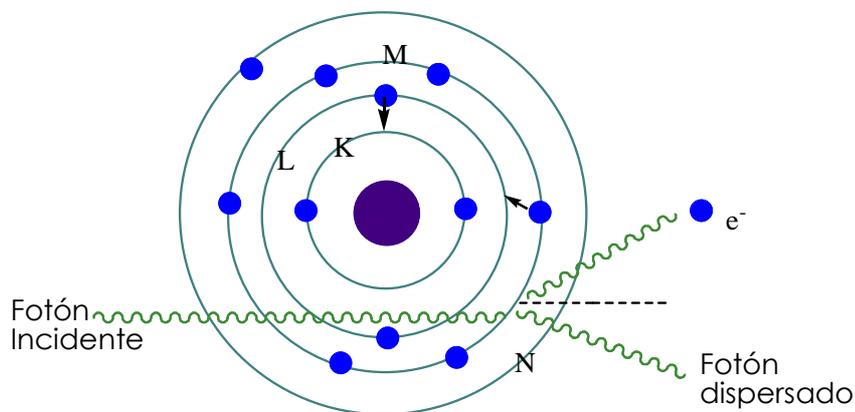


Figura 1.4 Efecto Compton

Producción de pares: Consiste en la transformación de un rayo gamma 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, figura 1.5.

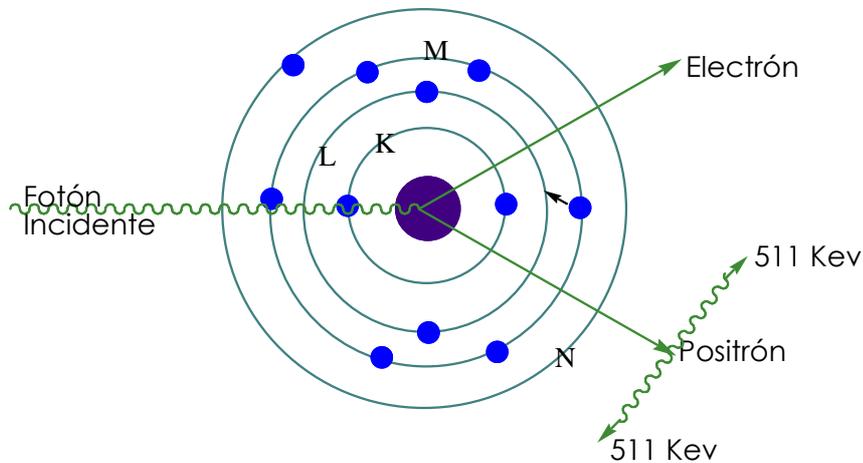


Figura 1.5 Efecto de producción de pares.

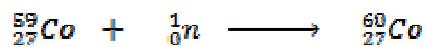
1.2.3 FUENTES DE RADIACIÓN GAMMA^(1,4,5)

La radiación gamma (γ) es un tipo de radiación electromagnética producida generalmente por elementos radiactivos y procesos subatómicos como la aniquilación de un par positrón-electrón. Este tipo de radiación tan energética también es producida en fenómenos astrofísicos en el espacio interestelar.

Los rayos gamma carecen de carga eléctrica, por lo tanto no sufren de desviaciones en su trayectoria. Debido a esto son capaces de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa o beta. Dada su alta energía pueden causar grave daño al núcleo de las células, por lo que son usados para esterilizar equipos médicos y alimentos.

Los radioisótopos artificiales cobalto-60, y menos frecuentemente el Cesio-137 son usados como fuentes de radiación gamma.

El cobalto-60 es el más usado como fuente de radiación gamma en la actualidad, esto debido a su disponibilidad, alta energía de los rayos gamma y una vida media de 5.27 años. Este es producido por la exposición del cobalto natural (cobalto-59) a un flujo de neutrones, como se observa en la siguiente reacción:



La representación gráfica de la desintegración radiactiva de cada núcleo se presenta en un esquema de decaimiento, figura 1.6.

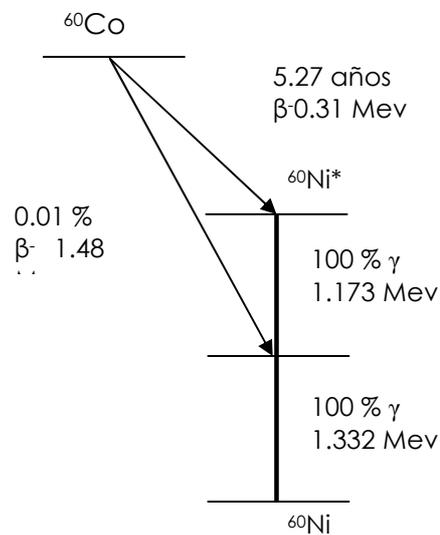


Figura 1.6 Esquema de decaimiento del ${}^{60}\text{Co}$.⁽³⁾

El cesio-137 es separado de la mezcla de productos obtenidos en un reactor nuclear por fisión. El radioisótopo está disponible en la forma de cloruro con actividades del orden de 25 Ci g⁻¹.

El cesio- 137 a diferencia del cobalto-60 tiene una vida media de 30.17 años lo cual le da la ventaja de reemplazar la fuente con menos frecuencia, además el cobalto-60 es preferido para aplicaciones industriales debido a que tiene una energía de emisión más alta, 1.25 Mev, compara con 0.66 Mev del cesio- 137, lo cual disminuye costos y tiempo.

1.2.4 EFECTOS DE RADIACIÓN EN POLÍMEROS: RETICULACIÓN Y DEGRADACIÓN^(1,5,7)

La formación de enlaces intermoleculares y la degradación de moléculas poliméricas es un proceso por lo general irreversible, dando lugar a cambios en la estructura y en la propiedades. Los más importantes cambios químicos que produce la radiación ionizante en los polímeros son el entrecruzamiento y la degradación. Charlesby y Lawton observaron que los polímeros se pueden entrecruzar o degradar dependiendo de su naturaleza química.⁽⁷⁾

Entrecruzamiento o Reticulación: es la formación moléculas tridimensionales, con incremento en su peso molecular e insolubles en solventes usuales del polímero. En la cual hay un decremento en el movimiento rotacional, y también el material se vuelve casi infusible, si la temperatura no se aumenta considerablemente por arriba de su punto de fusión normal.

Degradación: Los principales métodos de degradación de polímeros son: 1) la degradación química; 2) la degradación térmica y 3) degradación por radiación, 4) biodegradación.

La degradación por radiación sucede cuando las cadenas del polímero sufren rompimientos al azar con el aumento de la dosis de radiación y se caracteriza por el constante decremento del peso molecular.

La degradación por radiación en muchos de los polímeros y materiales poliméricos es observada principalmente en:

- Macromoléculas que contienen átomos de carbono cuaternarios.
- En polímeros que sufren fácilmente despolimerización en termólisis con la formación de un monómero puro.
- En cadenas de hidrocarburos ramificados.
- En polímeros con grupos C-O repetidos (acetales) en la cadena o esté presente como puente en la cadena principal.

1.3 INJERTO⁽²⁴⁾

El injerto es un método donde los monómeros están unidos covalentemente sobre cadenas poliméricas conocidas como sustrato soporte.

Los dos tipos de injertos más importantes son: 1) injerto con un solo monómero, esto ocurre usualmente en una sola etapa; y 2) injerto con una mezcla de dos monómeros o más, ocurre cuando se usan simultáneamente o secuencialmente los dos monómeros.

1.3.1 MÉTODOS DE INJERTO^(1,5,24)

Los métodos para obtener a los polímeros injertados son los siguiente:

1.3.1.1 INJERTO POR MÉTODOS QUÍMICOS

La iniciación por métodos químicos significa que el injerto puede realizarse por dos vías: radicales libres y vía iónica. El rol del iniciador en estos métodos es muy importantes ya que determina la manera en que se va a llevar a cabo el injerto.

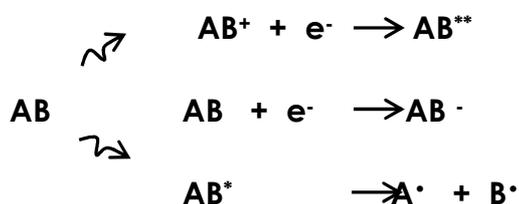
Injerto vía radicales libres: En este proceso son producidos por un iniciador y transferido al sustrato para reaccionar con el monómero y así formar el copolímero injertado.

Injerto iónico: En este proceso los iniciadores comunes son suspensiones de metales alcalinos en un base de Lewis y compuestos organometálicos, los cuales propician el centro activo para injertar.

Polimerización viviente: En este proceso los iniciadores pueden ser radicales libres o iones. La definición más relevante es que retiene su habilidad para propagarse un largo tiempo y crecer hasta un tamaño deseado mientras su grado de terminación o transferencia de cadena es aun insignificante.

1.3.1.2 INJERTO POR RADIACIÓN

Este método puede efectuarse por mecanismo iónico o de radicales libres.



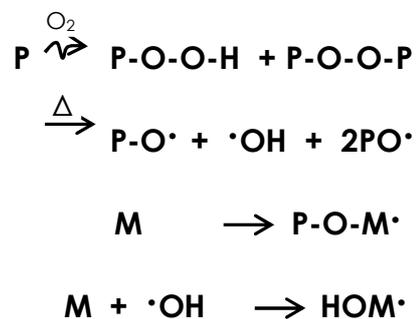
Donde: AB =molécula; AB⁺ y AB⁻ = iones; AB^{**} y AB^{*} =molécula excitada;(*)= radical libre.

Injerto vía radicales libres: La radiación causa el fenómeno de excitación y esta se libera mediante su fisión homolítica y así formar radicales libres en los polímeros. En la técnica de irradiación, la presencia de un iniciador no es esencial, lo más importante es el medio en que se va llevar a cabo la reacción; los métodos por los que se puede injertar son tres:

- a) En la preirradiación primero se irradia el polímero(P) en vacío o en presencia de un gas inerte para formar los radicales libres, y después es tratado con un monómero(M), en estado líquido o vapor o en solución con un solvente apropiado.



- b) En la preirradiación oxidativa el polímero es sometido a altas energías de radiación en presencia de aire u oxígeno para formar hidroperóxidos o diperoxidos. Los peróxidos formados son calentados a altas temperaturas con los monómeros (pero en ausencia de aire), hidroperóxidos o diperoxidos se descomponen para formar los radicales, los cuales inician el injerto. Una de sus ventajas es que pueden ser almacenados a bajas temperaturas por periodos largos antes de iniciar el injerto. La desventaja es que los radicales hidroxilo inducen a la formación de homopolímero.



Donde el POOH es el hidroperóxido y el POOP es el peróxido.

- c) En el método directo el polímero y el monómero son irradiados simultáneamente, para formar radicales libres y subsecuentes adiciones.



Injerto iónico: Este injerto puede proceder también por vía iónica, con la formación de iones a través de la irradiación de altas energías. El injerto iónico por radiación puede ser catiónico o aniónico. Este método consiste en irradiar al polímero para formar un polímero iónico y después reacciona con el monómero para formar el copolímero injertado. La ventaja de este método es que su velocidad de reacción es alta y dosis pequeñas de radiación son suficientes para llevar a cabo el injerto y su desventaja es que se debe de realizarse a bajas temperaturas, secado muy riguroso y a intensidades de radiación muy alta.

1.3.2 INJERTO FOTOQUÍMICO

Cuando un cromóforo o una macromolécula absorben luz, cambian a un estado excitado, el cual se puede disociar en radicales libres reactivos, en donde se inicia el proceso de injerto. Si la absorción de la luz no conduce a la formación de radicales libres a través de la ruptura del enlace, este proceso puede llevarse a cabo por la adición de fotosensibilizadores.

El mecanismo de injerto por la vía fotoquímica puede hacerse con y sin fotosensibilizadores, dependiendo de la estructura química del monómero.

1.3.3 INJERTO POR PLASMA

Las condiciones de plasma, logradas con descargas suaves ofrecen casi las mismas posibilidades que la radiación ionizante.

Los principales procesos en plasma son excitación electrónica inducida, ionización y disociación. Los electrones acelerados tienen suficiente energía para inducir el rompimiento de los enlaces químicos en la estructura polimérica, para formar los radicales macromoleculares, y posteriormente iniciar la copolimerización de injerto.

1.3.4 INJERTO ENZIMÁTICO

Este método es nuevo, el principio involucrado es que una enzima inicia la reacción de injerto química/electroquímica.

1.3.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL INJERTO^(21,24)

1.3.5.1 Efecto del Monómero

La reactividad del monómero es importante en el injerto y depende de varios factores como naturaleza polar y estérica, hinchamiento de la

cadena polimérica en presencia de los monómeros y concentración de monómeros.

La copolimerización de injerto con una mezcla de monómeros es un proceso complejo a diferencia del injerto de un monómero debido a efectos sinérgicos resultantes por las diferencias en las reactividades de los monómeros.

De la ecuación cinética general ($V = K[I][M]$; $K = \text{cte}$ $I = \text{iniciador}$, $M = \text{monómero}$) conocemos que para todos los casos la velocidad de injerto se incrementa al aumentar la concentración, sin embargo, ésta no necesariamente es lineal, sino que puede ser mayor o menor de acuerdo al sistema.

En general, la eficiencia del injerto dependerá de la concentración del monómero.

1.3.5.2 Efecto de la Intensidad y Dosis de radiación.

A altas intensidades (dosis de radiación por unidad de tiempo) la polimerización vía radicales decrece debido a la recombinación de los radicales producidos.

A altas dosis de radiación la velocidad de polimerización se incrementa debido a un proceso de autoaceleración, lo cual depende de la naturaleza del monómero y de la intensidad de la radiación. La autoaceleración es causada por incremento de viscosidad en el sistema y puede ocasionar un posible incremento de la velocidad de terminación del proceso de polimerización pero no afecta la velocidad de

propagación de la cadena. La autoaceleración también se debe a la formación de nuevos radicales no sólo en el monómero sino además en el polímero en formación.

1.3.5.3 Efecto de la temperatura

La temperatura es uno de los factores más importantes que controlan la cinética de la copolimerización de injerto. En general, la velocidad de injerto aumenta cuando aumenta la temperatura, hasta llegar a cierto límite. Esto debido a que el proceso de difusión del monómero en la cadena base es más rápido al aumentar la temperatura, facilitando así el injerto. Los peróxidos se descomponen más rápidamente al aumentar la temperatura.

Una observación interesante es que la velocidad de injerto máxima ocurre a una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea.⁽⁶⁾

1.4 POLÍMEROS SENSIBLES O INTELIGENTES^(22,24)

El término “polímero inteligente” se refiere a los polímeros que experimentan un cambio físico o químico en respuesta a pequeñas cambios externos en las condiciones ambientales (estímulos físicos o químicos). A estos polímeros, también se les conoce como, estímulo – sensibles, listos o polímeros ambientalmente sensibles, pueden estar en varias formas como en estado sólido o en solución, figura 1.7.

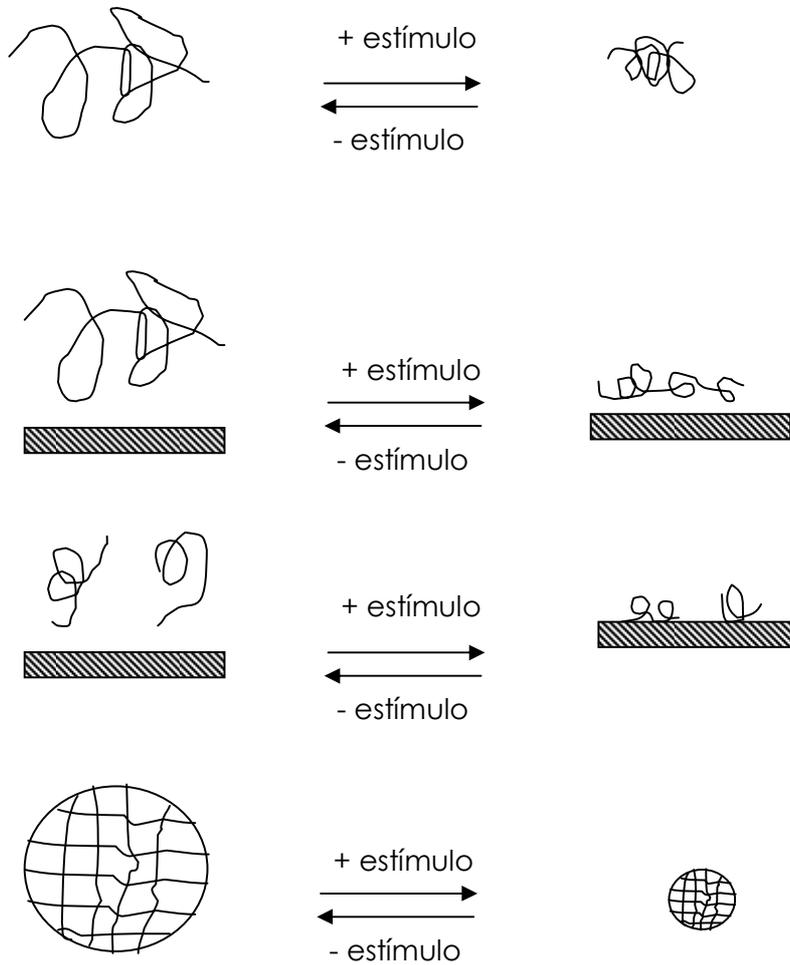


Figura 1.7 Ejemplo de polímeros inteligentes.

Estos sistemas poliméricos reconocen un estímulo como una señal, cuantificar la magnitud de esta señal, y entonces cambiar su conformación en respuesta a este estímulo. Estos estímulos se pueden clasificar como cualquier estímulos físicos o químicos (Tabla 1.1).

Las respuestas a estos estímulos son (tabla 1.1), disolución o precipitación, degradación, hinchamiento o deshidratación, cambio en la forma, cambios conformacionales. Los estímulos químicos tales como, pH, factores iónicos y agentes químicos cambian las interacciones entre las cadenas poliméricas o entre las cadenas poliméricas y los solventes a nivel molecular. Los estímulos físicos como, temperatura, campo, eléctrico o magnético y estrés mecánico, afectan el nivel de varias fuentes de energía y altera las interacciones moleculares.

Tabla 1.1. Estímulos – Respuesta de los polímeros inteligentes.

Estímulos	Respuestas
Temperatura pH Iones Campos eléctricos Solventes Reactantes Luz o UV Estrés Campos magnéticos	Fase Forma Ópticas Mecánicas Campos eléctricos Energía de superficie Velocidad de reacción Permeabilidad

Los polímeros inteligentes pueden ser usados en diferentes formas como, hidrogeles entrecruzados, hidrogeles reversibles, micelas, interfaces modificadas, soluciones conjugadas. Las aplicaciones son variadas, tales

como en el área de la farmacéutica, ambiental, medicina, biotecnología, etc.

1.4.1 Polímeros Termosensibles.

La temperatura es el estímulo más ampliamente utilizado en sistemas poliméricos con respuestas ambientales. Una de las propiedades de los polímeros sensibles a la temperatura es la presencia de una temperatura crítica de solución, que corresponde a una LCST (lower critical solution temperature) que es la temperatura a la cual hay un cambio en la fase de la solución del polímero, debido a su composición. Si el polímero en solución (en nuestro caso agua) tiene una fase homogénea por debajo de una temperatura específica, la cual depende de la concentración del monómero, y por arriba de esta temperatura el polímero es separado en fases, entonces la temperatura a la cual ocurre este cambio se le llama LCST (lower critical solution temperature), tabla 1.2. Y si el proceso ocurre de manera contraria entonces a esta temperatura se le conoce como UCST (upper critical solution temperature).

Tabla 1.2. Ejemplos de polímeros termosensibles

Grupos éter
Poli(óxido de etileno)
Copolímeros de oxido de etileno y oxido de propileno
Polivinil etil éter
Grupos alcohol
Hidroxiopropil celulosa
Hidroxiopropil metilcelulosa
Hidroxiopropil celulosa
Hidroexieitil celulosa
Alcohol polivinilico y sus derivados
Grupos amida sustituidos
Poli N-sustituidas acrilamidas
Poli N-acriloil pirrolidona

La poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) es el polímero termosensible más popular.

1.4.2 pH sensibles

Los polímeros con respuesta al pH contienen grupos funcionales ionizables que pueden aceptar y donar protones en respuesta al cambio de pH en ambientes, el grado de ionización en un polímero con grupos ionizables es dramáticamente alterado; este pH específico es llamado pKa. El cambio

rápido en la carga neta de grupos injertados causa una alteración del volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas.

Hay dos tipos de polielectrólitos que responden al cambio en el pH; poliacidos débiles y polibases débiles. El grupo ácido representativo de los poliacidos es el grupo carboxílico. Para el caso de las polibases el grupo representativo es el amino. La mayoría de los sistemas poliméricos con respuesta al pH se diseñan combinando dominios funcionales para controlar las características de respuesta al pH. Estos polímeros hidrofóbicamente modificados mantienen un equilibrio sensible a las cargas de repulsión y las interacciones hidrofóbicas. Cuando los grupos ionizables son protonados y las fuerzas electrostáticas de repulsión desaparecen dentro de la red polimérica, dominan las propiedades hidrofóbicas, introduciendo efectos hidrofóbicos que causan agregación de las cadenas poliméricas provenientes del ambiente en el que están disueltas. También el otro mecanismo colapsante de los sistemas poliméricos sensibles al pH se basa en los puentes de hidrógeno entre el hidrógeno en el grupo protonado y un átomo electrón-donante (por ejemplo oxígeno o nitrógeno) en los otros grupos funcionales, cuando los grupos ionizables son descargados.

Los polímeros con respuesta al pH se clasifican en tres grupos:

Poliácidos, poliacidos débiles que experimentan una transición ionización/desionización alrededor de pH 4 – 8; los poliacidos con grupo carboxílico y pK_a de 5 a 6, entre los más representativos se encuentran el poliacido acrílico y el poliacido metacrílico y han sido los poliacidos más

reportados como polímeros inteligentes en respuesta al pH. Sus grupos carboxílicos aceptan protones a pH bajo, mientras que los donan a pH alto, por lo que se transforman en polielectrolitos a pH alto con fuerzas de repulsión electrostáticas entre las cadenas moleculares. Esto junto con las interacciones hidrofóbicas le dan una mayor fuerza para dominar la precipitación/solubilización de cadenas moleculares, hinchamiento/deschinchamiento de los hidrogeles, o características hidrofóbicas/hidrofílicas de las superficies.

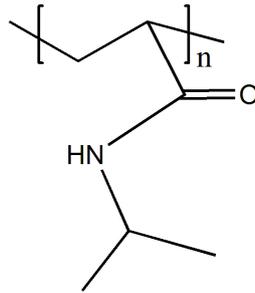
Polibases, estos tienen grupos amino en sus cadenas, los grupos amino se protonan bajo condiciones ácidas y se desprotonan bajo condiciones básicas. La poli(N,N'-dimetil aminoetil metacrilato) (PDMAEMA), poli(N,N'-dietil aminoetil metacrilato) (PDEAEMA), poli(4 o 2 vinilpiridina) , etc., son ejemplos de polibases sensibles al pH.

1.5 N-ISOPROPILACRILAMIDA (NIPAAm)^(11,13,16,20)

La PNIPAAm es uno de los polímeros más estudiados a partir del año 1955⁽²⁰⁾, debido a que es un polímero sensible a la temperatura, esto como resultado de la transición reversible de la fase soluble a la insoluble, esta transición ocurre a una temperatura entre 30 – 35 °C; conocida como LCST (Lower critical solution temperature). Lo interesante radica en que el LCST puede ser modelado para la aplicación deseada mediante la variación de parámetros tales como: la adición de sales en diferentes concentraciones, de éste con otros monómeros, la relación porcentual de

la misma sal, así como los monómeros involucrados, y pH del medio entre otros⁽³¹⁾.

Estructura de la P(NIPAAm)



El grupo amida es hidrofílico, mientras que el grupo isopropil es hidrofóbico. En general la incorporación de comonómeros hidrofóbicos tiende a bajar el punto LCST, mientras que la incorporación de hidrofílicos o comonómeros ionizables lo incrementa⁽²⁰⁾. La explicación al cambio de soluble a insoluble se da en función de el reacomodo de los grupos hidrofílicos y las fuerzas debidas a los puentes de hidrógeno. Este cambio da también un comportamiento de hinchamiento para el que la capacidad de captación de agua es mayor debajo del LCST y es menor arriba de esta.

El PNIPAAm tiene una estructura amorfa y su temperatura de transición vítrea T_g está reportada entre 85 y 130 °C, el punto de fusión del monómero está entre 60-63 °C. Su LCST en agua está entre 30-35 °C.

Debido a estas propiedades tenemos que nuestro polímero (PNIPAAm) es soluble en agua fría (debajo de la LCST), pero no en agua caliente (arriba

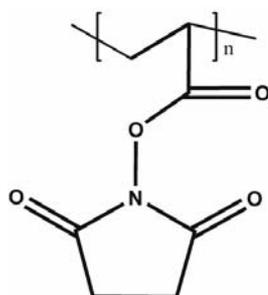
de la LCST), así como también es soluble en otros disolventes orgánicos como alcohol metílico, tetrahidrofurano (THF) y dimetil sulfóxido (DMSO).

Basado en este comportamiento termosensible, la PNIPAAm se ha empleado en inmunoensayos y como hidrogeles entrecruzados, para la liberación de fármacos, procesos de separación e inmovilización de enzimas, purificación de proteínas, etc.

1.5 NAS^(11,12,13,14,17,18)

La N-acriloxisuccinimida (NAS) es un compuesto químico altamente utilizado en bioquímica, por ser un éster activo. Este promueve reacciones en un solo paso con electrófilos, ya que reacciona directamente con aminas primarias y secundarias contenidas en biomoléculas como enzimas, antígenos, anticuerpos y drogas. Este grupo succinimida es químicamente estable pero muestra alta reactividad y selectividad hacia nucleófilos amino. La NAS previamente se ha usado como un éster activo para unir proteínas por formación de enlaces amida con polilisina.

Estructura de la NAS



1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.6.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR-ATR)^{10,29,30}

La espectroscopia infrarroja es un tipo de espectroscopia vibracional donde se analizan las vibraciones moleculares; por lo cual la absorción de radiación en el infrarrojo se limita en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Es importante que haya un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación, para que la molécula absorba radiación en el infrarrojo.

Una parte del espectro electromagnético que se extiende desde 0.8 a 1000 μm (que corresponde al número de onda de 13000 a 10 cm^{-1}), se considera como la región del infrarrojo la cual está dividida en tres regiones:

- a) Infrarrojo cercano (13000 a 4000 cm^{-1})
- b) Infrarrojo fundamental ó medio (4000 a 400 cm^{-1})
- c) Infrarrojo lejano (400 a 10 cm^{-1})

Pero en la práctica se utiliza el infrarrojo fundamental o intermedio, ya que casi todos los grupos funcionales absorben en esta región. Para fines prácticos, solamente se consideran los procesos de absorción de energía radiante por parte de la materia que afectan a las vibraciones fundamentales de las moléculas, sus armónicos o sobretonos y combinaciones, vibraciones de enlace de hidrógeno, movimientos

reticulares de los cristales, rotaciones internas de las moléculas, rotaciones de moléculas ligeras, etc.

La espectrometría de infrarrojo, estudia la interacción entre la radiación infrarroja y la materia, por lo que es sumamente útil para determinar estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. Así, la interacción de radiación con la materia se va a medir con el espectrofotómetro de infrarrojo (figura 1.8).

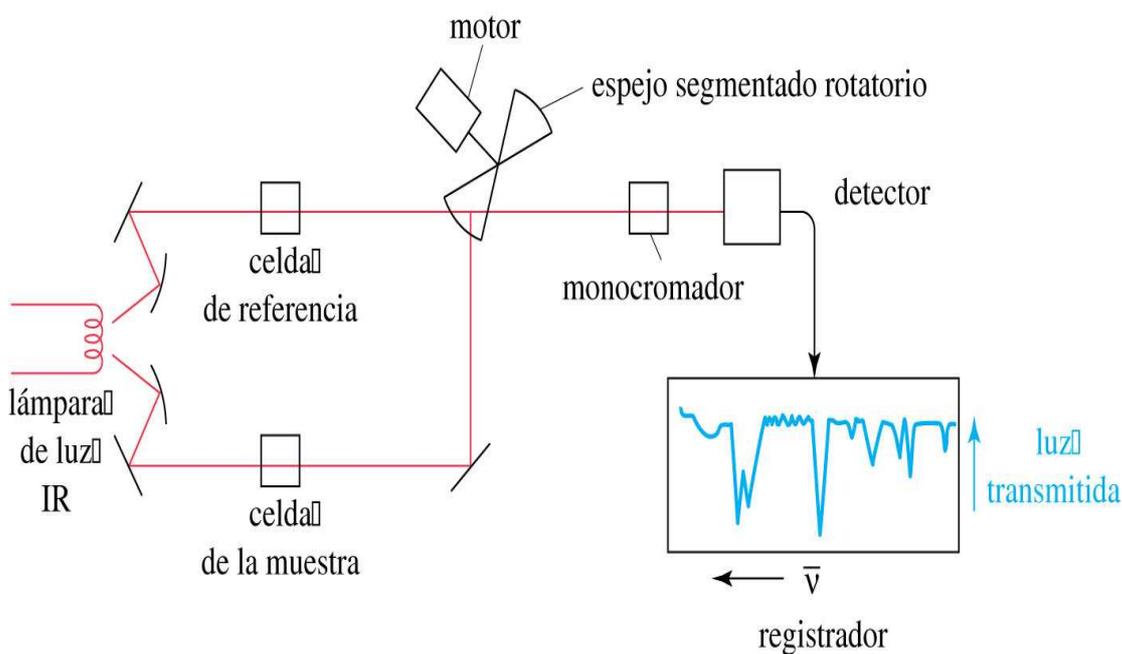


Figura 1.8. Espectrofotómetro de infrarrojo.

Para la técnica de ATR (Reflectancia Total Atenuada) se utiliza un dispositivo en el que la radiación infrarroja incide sobre 4 espejos, lo que propicia que el haz incida sobre el cristal. El cambio de índice de reflexión en la superficie del cristal causa que el haz sea reflejado varias veces a lo largo del cristal y finalmente se dirija hacia el detector. Como la muestra está en contacto con la superficie del cristal, el rayo interacciona con ésta en algunos puntos y sólo penetra unas cuantas micras del material. Por lo tanto el análisis es representativo únicamente de la capa superficial. El cristal que se utiliza como soporte de las muestras es de selenuro de zinc (ZnSe) ya que no absorbe radiación por arriba de 700 cm^{-1} o diamante que no absorbe.

1.6.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)^(10,19,25,30)

Esta técnica mide los efectos térmicos relacionados con cambios físicos o químicos de una sustancia cuya temperatura se aumenta o disminuye a velocidad constante. El registro consiste en la representación, en función del tiempo, de la diferencia de energía que es necesario suministrar a la muestra problema y a la referencia para mantenerlas a la misma temperatura. Esta diferencia de energía que es necesario suministrar a la muestra problema y a la referencia para mantenerlas a la misma temperatura, es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en el curso de la transición por el material.

El equipo se compone de dos platillos de calentamiento, en uno se coloca la muestra y en el otro la referencia, el cual permanece vacío. Lo que mide

cristalización y temperaturas de descomposición, calores específicos así como energía de activación y entropías de transición.

1.6.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)^(19,30)

El análisis termogravimétrico es una técnica que se ha usado ampliamente en el estudio de sistemas poliméricos, y consiste en el monitoreo de la pérdida de peso de la muestra como función de la temperatura o como función del tiempo. El TGA es usado para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de materiales bajo varias condiciones, y para estudiar la cinética de los procesos físico-químicos que ocurren en la muestra.

Los elementos principales del TGA son una microbalanza, un horno, un programador de temperatura y un instrumento que registre simultáneamente los datos de esos dispositivos, figura 1.10.

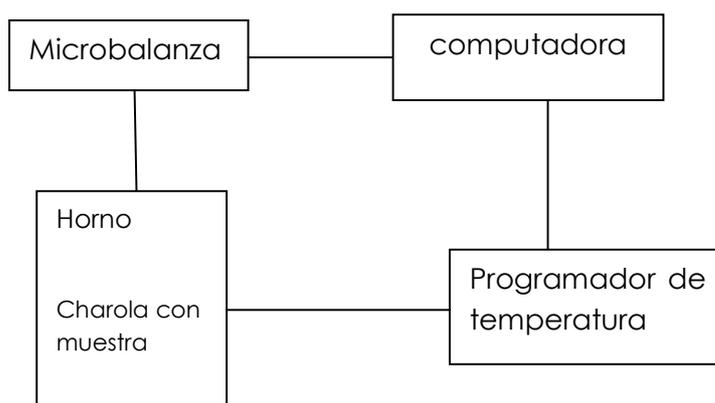


Figura 1.10. Diagrama de una termobalanza de TGA.

La muestra (desde 1 mg hasta 100 mg) es colocada en una charola, que pueden ser de platino, aluminio, cuarzo o cerámica, la cual es montada en el brazo de pesada de la balanza. Estos son colocados en un horno que a su vez es controlado por un programador de temperatura o tiempo y lo que se va registrando es la pérdida de peso en función de la temperatura o el tiempo.

1.6.4 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)^(26,30)

El AFM puede producir imágenes tridimensionales de superficie de sólidos con alta resolución. El AFM consiste de un escáner pizoeléctrico, un cantilever (pueden ser de silicón o de nitrito de silicón) microescala en forma de punta (las puntas de cantiléver son pequeñas alrededor 10^{-9}m) y una base que soporta el escáner.

El proceso de AFM consiste barrer la punta del cantiléver sobre la superficie de la muestra, manteniendo una fuerza constante con un pizoeléctrico, para obtener información sobre alturas, o altura constante para obtener información de fuerzas. Las fuerzas entre la punta producen una desviación del cantiléver de acuerdo a la ley de Hook. Dependiendo de la situación las fuerzas que son medidas en AFM son, fuerzas de contacto mecánico, fuerzas de Van der Waals, fuerzas de capilaridad, enlaces químicos, fuerzas electrostáticas y magnéticas, etc. El control de las señales de voltaje está automatizado mediante un laser dirigido a un cantilever reflectivo, el cual traduce a voltaje en función de los cambios en la altura

de la punta. De esta forma se obtienen barridos e información sobre la distribución o rugosidad de la muestra y mapas topográficos tridimensionales. Figura 1.11.

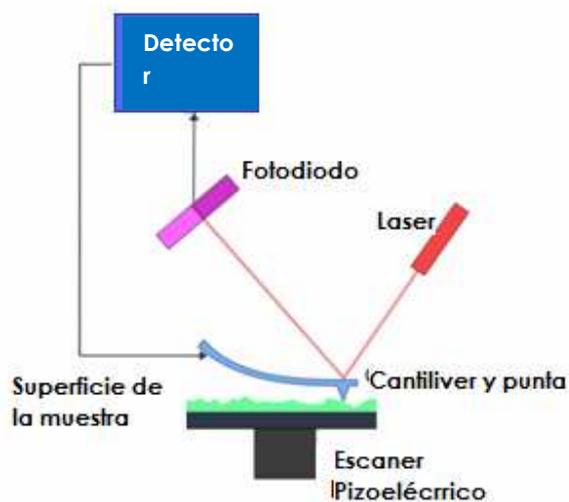


Figura 1.11. Diagrama de un AFM.

1.6.5 ANÁLISIS ELEMENTAL ⁽²⁷⁾

El Análisis Elemental es una técnica instrumental utilizada para la determinación de los porcentajes de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno. Esa determinación es esencial en muestras en estado sólido y líquido, estables e inestables, de todo tipo de naturalezas: productos de síntesis, productos farmacéuticos, aceites, polímeros etc..

Se trata de una técnica destructiva, en la que tras pesar una cantidad de muestra conocida entre 2 y 4 miligramos, se la somete a una Oxidación térmica entre 1.600-1.800 °C, en ambiente de Oxígeno, con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en CO₂ (Carbono), H₂O (Hidrógeno) Y N₂ (Nitrógeno). Esos productos gaseosos son arrastrados al modulo de separación donde se produce la adsorción selectiva de CO₂ (Columna de Cobre), H₂O (Columna de Plata), para ser separados unos de otros y ser medidos por el Detector de Conductividad Térmica de uno en uno, el primero en ser medido es el Nitrógeno, que es el no retenido, y posteriormente se produce la desadsorción térmica del CO₂ y por último el H₂O.

Esta técnica es imprescindible para la determinación de la pureza de una muestra y por tanto es necesario, que ésta, esté libre de disolventes e impurezas que variarían los porcentajes teóricos de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno. Es además útil para confirmar la fórmula molecular de un compuesto, información que es útil para el resto de las técnicas de caracterización.

1.6.6 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA – VISIBLE ^(10,28)

Muchas moléculas orgánicas y grupos funcionales son transparentes en la región del espectro electromagnético en la región llamada ultravioleta (UV) – Visible (VIS). El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado

excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ($T=I/I_0$). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A=-\log T$), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert:

$$A=\epsilon lc$$

ϵ : es el coeficiente de absortividad molar, l : distancia que atraviesa la luz y
 c : es la concentración de la especie absorbente

Un espectrofotómetro de UV- VIS está compuesta por una lámpara, un monocromador y un detector. La lámparas que usualmente se usan son, de deuterio que emite radiación electromagnética en la región ultravioleta del espectro y otra lámpara de tungsteno que se usa para la región visible del espectro; la función del monocromador es descomponer el haz de luz en sus longitudes de onda componentes.

El espectrofotómetro mide la absorbancia de una muestra en los espectros de luz ultravioleta y visible (200 a 850 nm). Su proceso consiste en descomponer el haz de luz emitido por la lámpara con el monocromador, luego la luz pasa por una hendidura que ya tiene una longitud de onda dada para que posteriormente este haz atraviese la muestra y llega al detector donde es medida ya sea la luz absorbida o transmitida.

Espectrofotómetro

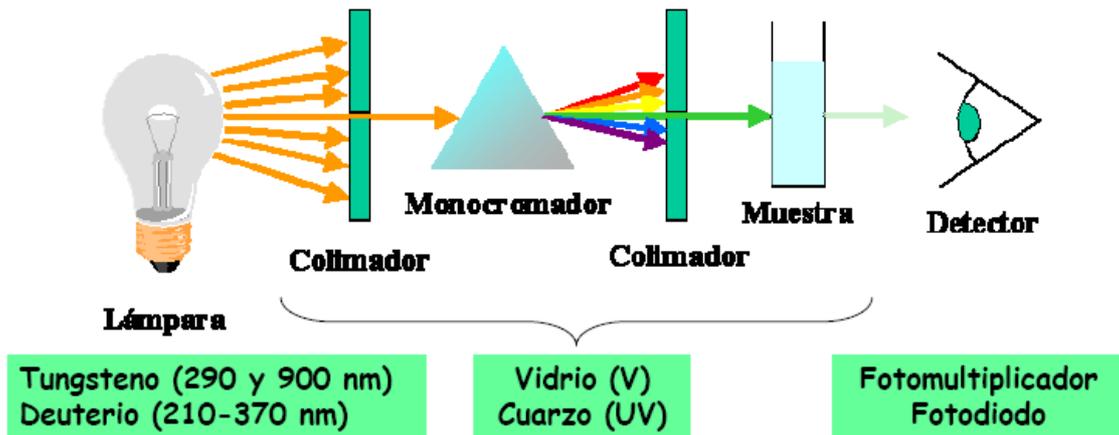


Figura 1.12 Diagrama del espectrofotómetro UV-VIS.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta tesis se trabajó con el método de preirradiación oxidativa con radiación gamma para la obtención del injerto binario PP-g-(NAS/NIPAAm).

Se muestra de forma resumida el desarrollo experimental en el siguiente esquema, figura 2.1.

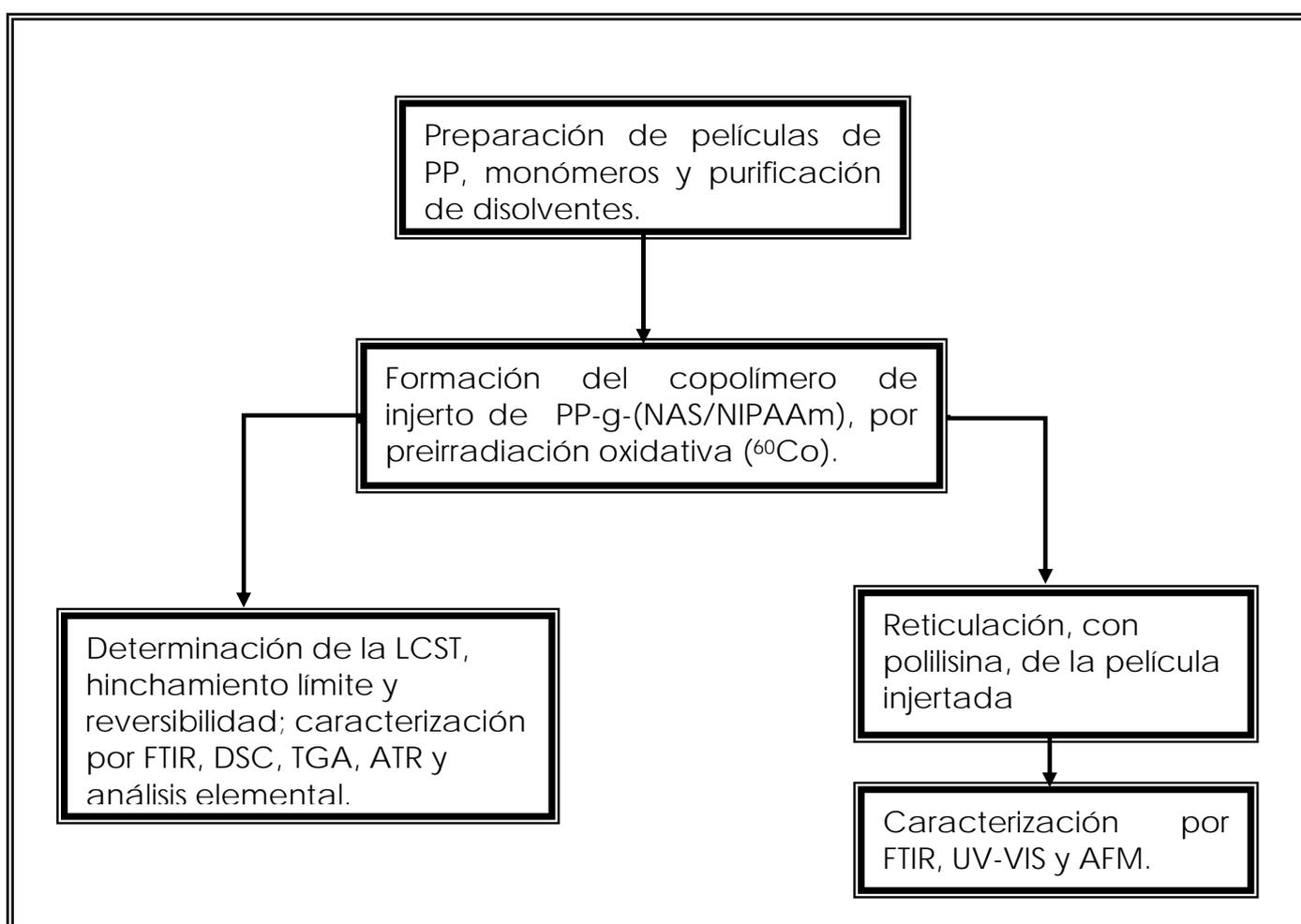


Figura 2.1 Esquema general de la parte experimental.

2.1 REACTIVOS UTILIZADOS

Los reactivos utilizados fueron los siguientes: N-Acrlaxisuccinimida, N-Isopropilacrilamida, N-hidroxisuccinimida, ácido 2-morfolinoetanosulfónico(MES), tetrahidrofurano (THF), de la marca Aldrich. El hexano y tolueno de la marca J. T. Baker. El polipropileno (PP) con el que se trabajo fue obtenido de PEMEX con 71% de cristalinidad isotáctico y con 60 μm de espesor, cuyo punto de fusión es de 173°C.

2.1.1 PURIFICACIÓN DE LA N-ISOPROPILACRILAMIDA.

Para la purificación de NIPAAm (pureza 96%, Aldrich), se realiza una recrystalización con una mezcla de Hexano/Tolueno (50/50 %v).

1. La mezcla de disolventes se calienta hasta 40 °C, posteriormente se agrega la NIPAAm con agitación constante hasta que se disuelva por completo.
2. La NIPAAm disuelta se cristaliza disminuyendo la temperatura hasta los 0°C.
3. Cuando se tiene cristalizado el producto, se filtra al vacío; y se repite el paso anterior.
4. Los pasos 2 y 3 se repiten hasta que la NIPAAm no se vea con color amarillento, y se seca para retirar todo el posible disolvente que pueda contener.
5. Se almacena en un lugar seco y oscuro.

2.1.2 SÍNTESIS DE LA N-ACRILOXISUCCINIMIDA

La N-Acrlloxisuccinimida (NAS) fue sintetizada por el método de Pollak¹⁶, como se describe a continuación:

1. Se pesaron 5.75 g de N-hidroxisuccinimida (NHS) y 7.6 ml de trietilamina, se disuelven con 75 ml de cloroformo a 0°C. A esta reacción en agitación se le agrego gota a gota 4.5 ml de acido acrílico durante 20 minutos y después se deja en agitación otros 20 minutos más a 0°C. La solución se lavó con 8 ml de agua fría a 0°C, luego se seca con sulfato de magnesio y se filtra.
2. Se agregó hidroquinona 3 mg (inhibidor de polimerización) a la solución de cloroformo, el cual se concentra a un volumen de aproximadamente 30 ml en vacío, usando un rotavapor y luego se filtra.
3. Se agregaron lentamente 30 ml de acetato de etilo y 200 ml de n-hexano a la solución de cloroformo con agitación. La solución se deja en reposo a 0°C por varias horas.
4. El precipitado (cristales incoloros) fue separado por filtración y se lavo con 15 ml de una mezcla de n-hexano y acetato de etilo (4:1), con otra porción de 15 ml de n-hexano y acetato de etilo (9:1) y finalmente con 2 porciones de 15 ml de n-hexano, todas las porciones frías. Los cristales fueron secados a vacío y a temperatura ambiente hasta peso constante.

2.1.3 PURIFICACIÓN DE LOS DISOLVENTES

El tetrahidrofurano, el tolueno y la trietilamina fueron purificados por destilación. Se usó un agente desecante: sodio metálico, hidróxido de potasio y pentóxido de fósforo. El cloruro de acrilóilo utilizado en la síntesis del NAS se purificó por destilación con columna vigreux y a vacío para evitar la presencia de oxígeno.

2.1.4 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE POLIPROPILENO

Las películas de polipropileno fueron cortadas en piezas de 1.3 cm x 2.8 cm. Una vez cortadas se lavaron con metanol (cambiándolo 2 veces), durante 30 minutos cada una, posteriormente se secaron a vacío y se guardaron en una bolsa de polietileno hasta su uso.

2.2 FORMACIÓN DEL COPOLIMERO DE INJERTO DE PP-g-(NAS/NIPAAm) MEDIANTE DEL MÉTODO DE PREIRRADIACIÓN OXIDATIVA.

Una vez que se tiene los monómeros y las películas preparados se procede a formar el injerto de la siguiente manera (figura 2.3).

1. Se irradiaron las películas de polipropileno (PP)(en el irradiador Gammabeam 651-PT, figura 2.2).
2. Se pesaron las películas de PP preirradiadas y después se pasaron a las ampollitas de vidrio.
3. Se preparó una solución con una concentración de 0.0667g/mL utilizando como solvente THF/tolueno y los monómeros NAS y NIPAAm a diferentes relación en peso (w/w).
4. Se coloca la ampollita en una línea de vacío.
5. Se congela la solución con nitrógeno líquido para evitar que se vaya durante la aplicación del vacío, aproximadamente 5 min.
6. Se aplica el vacío a la ampollita, con el objetivo de eliminar el oxígeno presente. Aproximadamente 15 min.
7. Se cierra el vacío y se procede al descongelamiento de la solución con agua a temperatura ambiente.

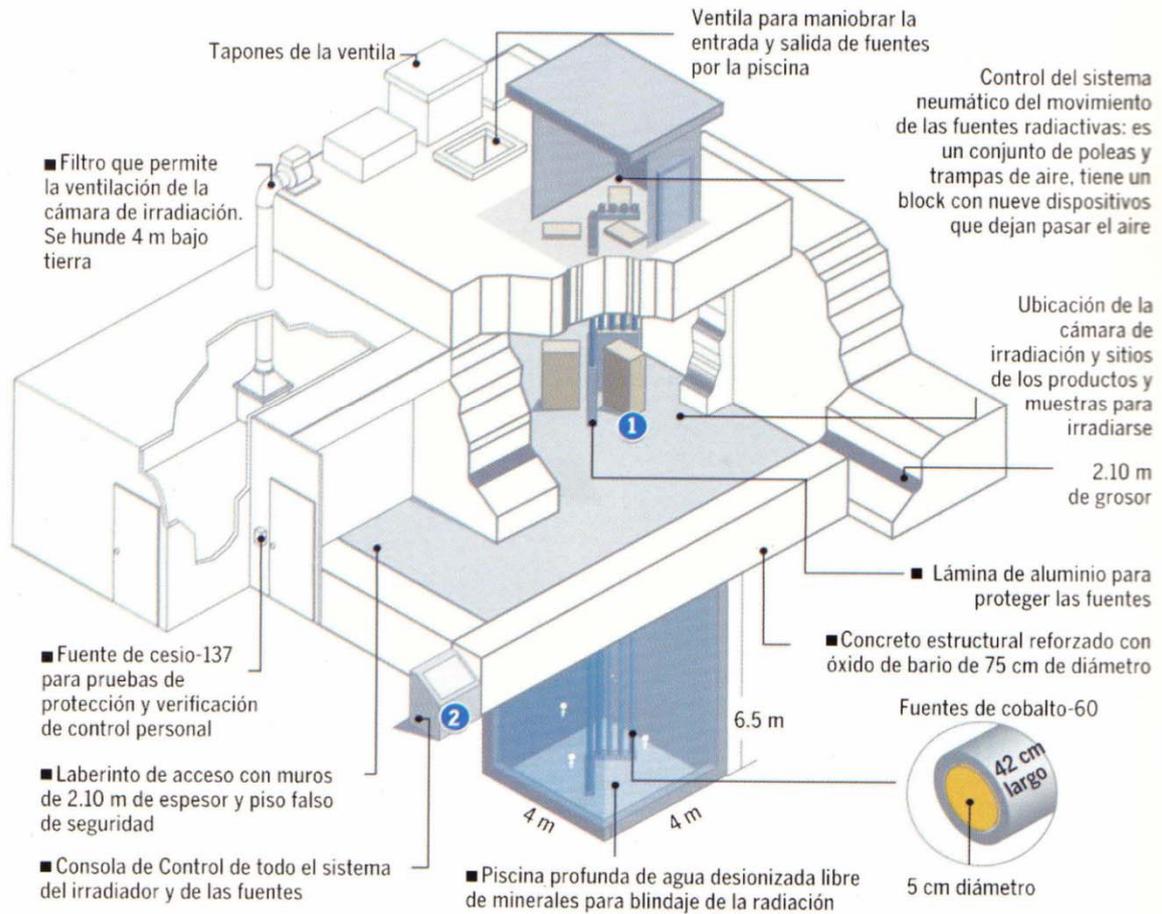


Figura 2.2 Irradiador Gammabeam 651-PT.

8. Con el objetivo de eliminar todo el oxígeno presente en la ampollita, se repiten los pasos 5, 6 y 7 hasta que la solución al descongelarse deje de burbujear.
9. Una vez desoxigenada la solución de la ampollita, se sella a vacío.
10. Las ampollitas se calientan a 57 ° C (en un baño maría) a diferentes tiempos de reacción.

11. Después del calentamiento se abren las ampollas y las películas injertadas se lavan con THF durante 24 h aplicando agitación para eliminar residuos del copolímero que no se injerta.
12. Las películas lavadas se secan a vacío hasta peso constante; por diferencia de pesos se establece el porcentaje de injerto.

$$\% \text{ Injerto} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

Donde:

W = Peso película injertada, W₀ = Peso película sin injertar

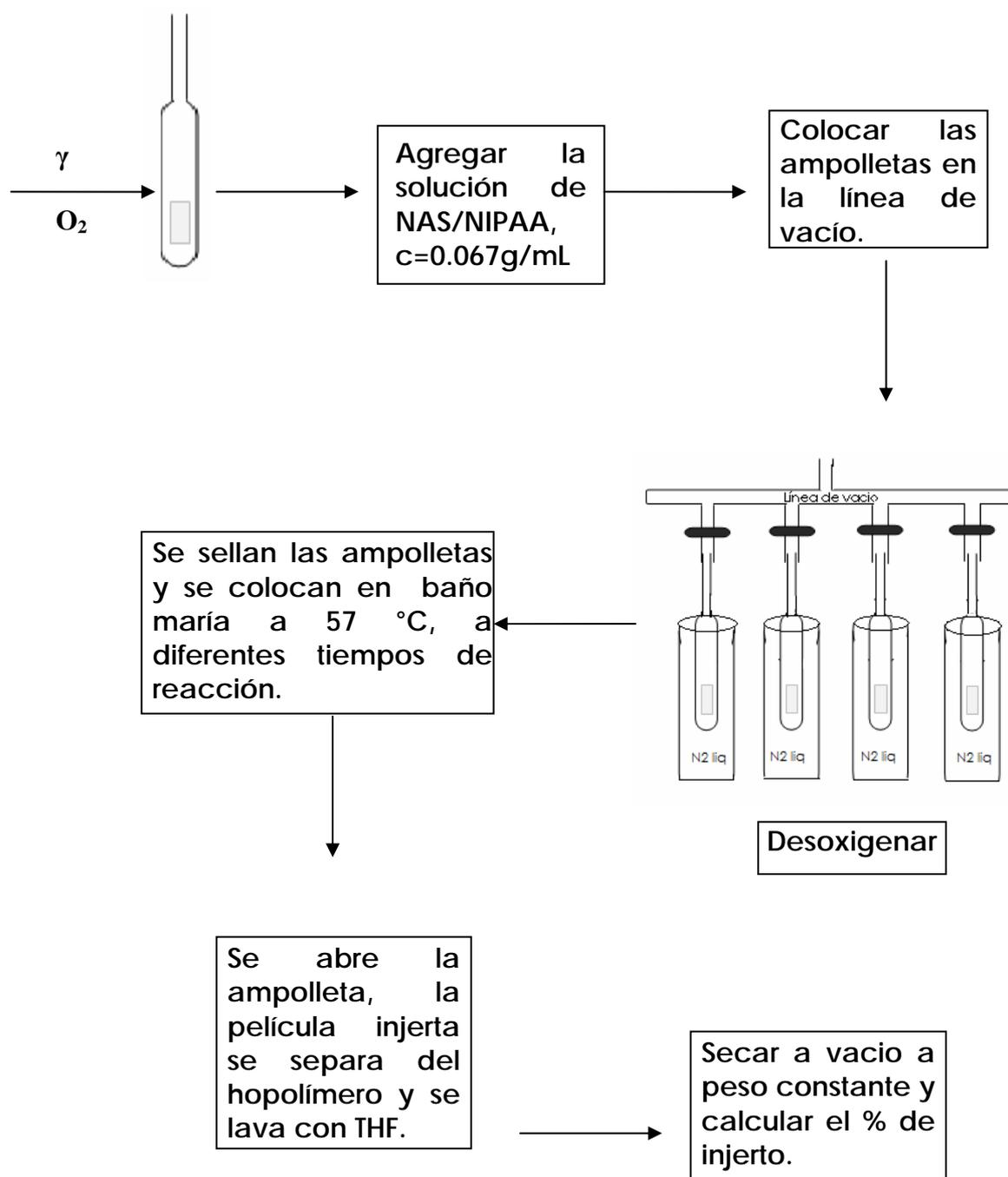


Figura 2.3. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.

2.3 RETICULACIÓN DE PP-g-(NAS/NIPAAM) CON POLILISINA

Como se mencionó en el capítulo anterior la poli(N-acriloxisuccinimida) ha sido usada como éster activo para enlazar proteínas a soportes sintéticos a través de la formación de un enlace amida con polilisina⁽²²⁾.

Para llevar a cabo la reticulación del injerto de PP-g-(NAS/NIPAAM) con la polilisina se procede de la siguiente manera:

1. Se preparó una solución buffer con el ácido 2-N-morfolinoetanosulfónico (MES, 0.05M) al que se le agregaron 50 mg de polilisina (con peso molecular de 500-2000).
2. Se agregaron 5 ml de esta solución buffer a la película injertada y se incubó a 10 °C durante 48 h con agitación mecánica (59 RPM).
3. Se lava la película con agua para extraer lo que no reaccionó.
4. Se seca a peso constante.
5. La disolución restante se coloca en un espectrofotómetro en un intervalo de longitud de onda de 500 – 200 nm para calcular la concentración de NHS presente.

Para llevar a cabo la espectrofotometría de UV, primero se realiza una curva de calibración con el NHS, de la siguiente manera:

1. Se prepararon disoluciones del NHS de concentraciones conocidas, donde el disolvente utilizado es la solución buffer (MES, 0.05M, pH 7.4, polilisina) usado en la reticulación.
2. El buffer se toma como blanco durante el experimento para que no interfiera en el momento de determinar la absorbancia del NHS.

3. Se realiza un barrido en un intervalo de longitud de onda de 500-200 nm y se registra el valor de la absorbancia, la longitud de onda a la se hacen las determinaciones de absorbancia es de 260 nm. Esto se realiza para cada una de las disoluciones preparadas.
4. Con los valores obtenidos de absorbancia se grafica concentración VS absorbancia, para obtener una ecuación que relacione la concentración de la muestra con la absorbancia medida.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS.

Las películas fueron caracterizadas en su sensibilidad a la temperatura, su hinchamiento límite, su temperatura crítica de solución (LCST) y su reversibilidad. Su composición química fue determinada por infrarrojo (FTIR-ATR), sus cambios físicos y químicos por DSC y TGA y su morfología de superficie fue determinada con el microscopio de fuerza atómica (AFM).

2.4.1 DETERMINACIÓN DEL HINCHAMIENTO LÍMITE, TEMPERATURA CRÍTICA DE SOLUCIÓN (LCST) Y REVERSIBILIDAD.

Para obtener el hinchamiento límite, LCST y reversibilidad de la película injertada, se llevo a cabo el siguiente procedimiento:

1. La película injertada es sumergida en agua destilada a temperatura ambiente.
2. Después se realizan pesadas a diferentes tiempos hasta que el peso es casi constante.

3. Se calcula el porcentaje de hinchamiento y posteriormente se grafica para obtener el tiempo del hinchamiento límite.

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{W - W_0}{W_0} * 100$$

Donde:

W = Peso película hinchada, W_0 = Peso película sin hinchar.

1. Después de tener el tiempo de hinchamiento límite, la película se seca y se sumerge nuevamente en agua destilada a diferentes temperaturas para obtener la LCST. La termosensibilidad se calcula con la siguiente ecuación:

$$T_s = H_s / H_\infty$$

Donde:

H_s : hinchamiento en el equilibrio por debajo de la LCST.

H_∞ : hinchamiento en el equilibrio por arriba de la LCST.

2. Se calcula el porcentaje de hinchamiento como en el punto 3 y posteriormente se gráfica.
 3. Para la reversibilidad la película se sumerge en agua destilada y se realizan pesadas a una temperatura por debajo de la LCST y a una temperatura por arriba de la LCST.
 4. El proceso se realiza varias veces para ver su reversibilidad.
-

2.4.2 OTRAS CARACTERIZACIONES

Infrarrojo FTIR-ATR: Con este equipo determinarán los espectros de infrarrojo del polipropileno antes y después de ser injertadas; y de las películas reticuladas.

Marca: Perkin Elmer

Modelo: Paragon 500

ATR: Selenuro de Zinc

Condiciones de Operación: 700 – 4000 cm^{-1} .

Análisis Termogravimétrico (TGA): en este equipo se determinaron las temperaturas de descomposición del NIPAAm, NAS, polipropileno y de las películas injertadas.

Marca: TA Instruments, New Castle, DE.

Modelo: Q50

Condiciones de Operación: Atmósfera de Nitrógeno con un calentamiento de 10 °C/minuto.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): en este equipo determinamos cambios físicos, como son t_g , punto de fusión (T_m) y LCST del NIPAAm, NAS, polipropileno y películas injertadas.

Marca: TA Instruments, New Castle, DE.

Modelo: 2010

Condiciones de Operación: Atmósfera de Nitrógeno con un calentamiento de 10°C/minuto.

La LCST se determinó por DSC en muestras con hinchamiento límite, en charolas herméticas, a una velocidad de calentamiento de 2°C/min, en atmósfera de nitrógeno.

Microscopio de Fuerza Atómica (AFM): se utilizó para obtener microampliaciones a diferentes ampliaciones.

Marca: JEOL

Modelo: JFPM 4210

Condiciones de operación: modo tapping, a presión ambiente.

Espectrofotometría: se realizó en un espectrofotómetro de UV-VIS.

Modelo: Cary 100 scan

Marca: Varian

Condiciones de operación: a temperatura ambiente, a una longitud de onda de 500 – 200 nm.

Análisis Elemental: esta técnica se realizó en Tucson, Arizona por Desert Analytics bajo la supervisión del Dr. Richard C. Johnson.

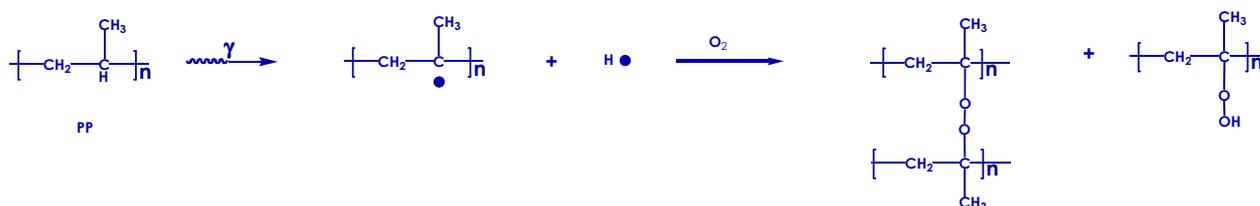
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 INJERTO DEL NAS/NIPAAm SOBRE LAS PELÍCULAS DE POLIPROPILENO

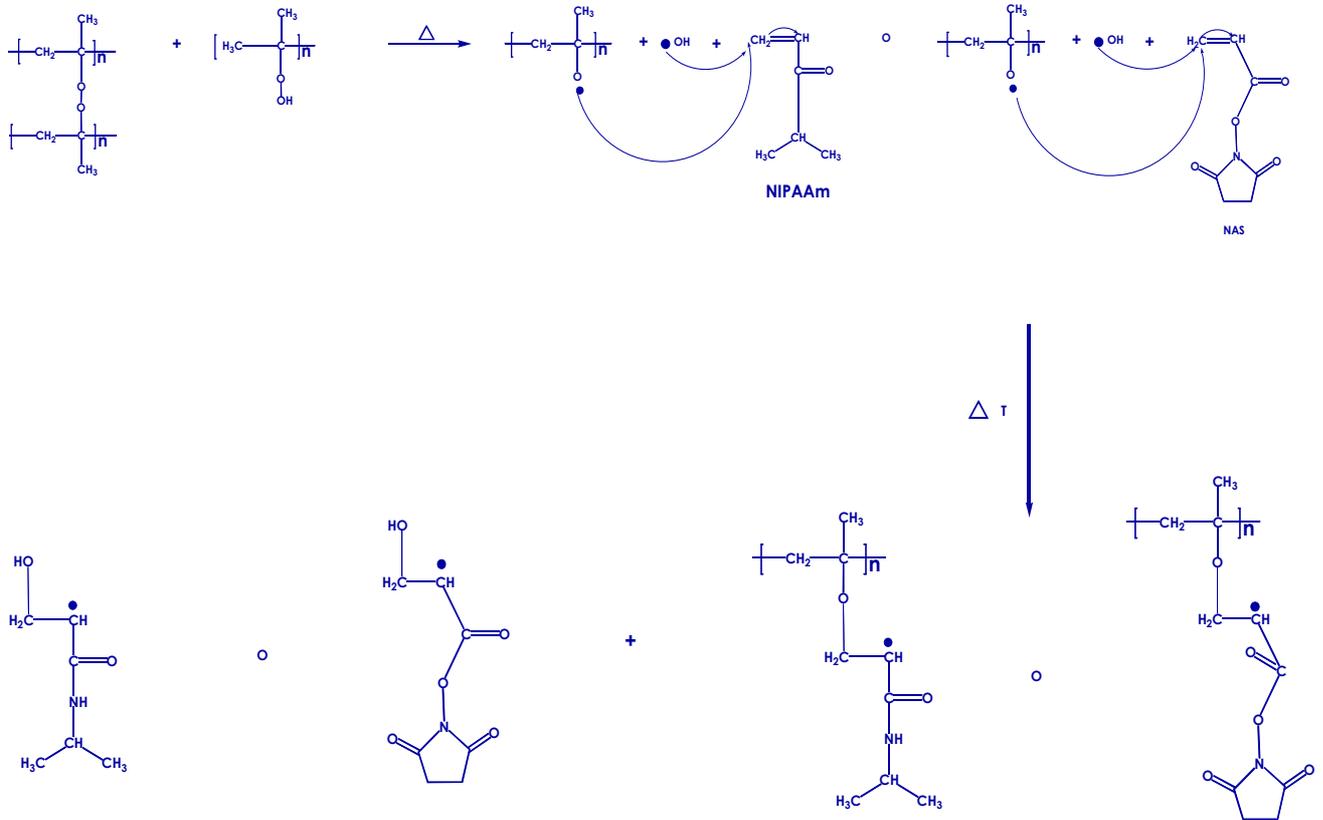
3.1.1 MECANISMO DE INJERTO

En el esquema 3.1 se describe de forma hipotética el injerto binario PP-g-(NAS/NIPAAm).

1. Iniciación

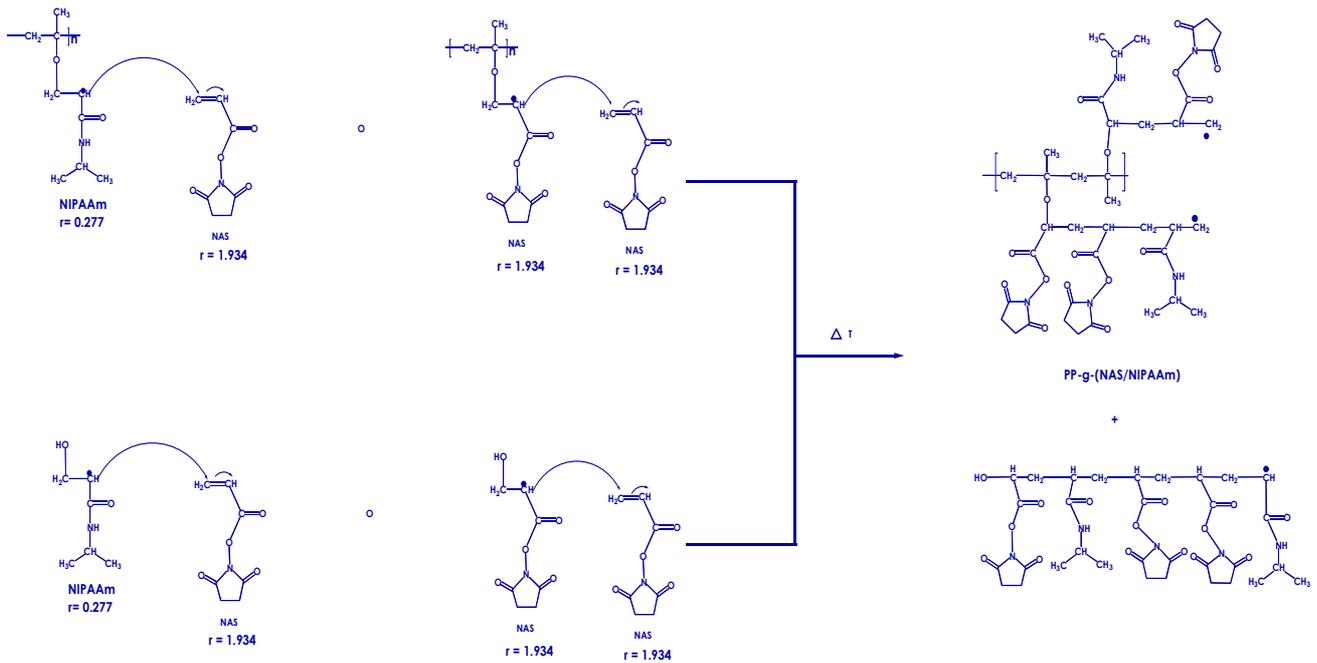


El polipropileno es irradiado con radiación gamma para formar los radicales alquilo y el radical hidrógeno, como están en atmósfera de aire el oxígeno interacciona con los radicales para formar el hidroperóxido y el peróxido.



La película se somete a calentamiento para formar los radicales libres, peroxi e hidropoxi, los cuales van a reaccionar con los monómeros vinílicos presentes que son el NIPAAm y el NAS para posteriormente formar el nuevo macroradical.

2.- Propagación



Los macrorradicales formados en la etapa de iniciación reaccionan con los otros monómeros vinílicos, la tendencia de que reacciona con un o con el otro depende de la reactividad de cada uno de ellos.

3.- Terminación

Los radicales presentes son inestables por lo que va a tender a aparearse sin generar un nuevo radical; esto sucede de dos maneras.

Acoplamiento: esto sucede cuando dos macroradicales desapareados se unen y forman un nuevo enlace.

Desproporción: es otra forma de terminación esto sucede cuando dos cadenas poliméricas en crecimiento se acercan, y el electrón desapareado toma uno de los electrones de este enlace, y un átomo de hidrógeno.

3.1.2 PP-g-NAS/NIPAAm A DIFERENTES DOSIS DE RADIACIÓN.

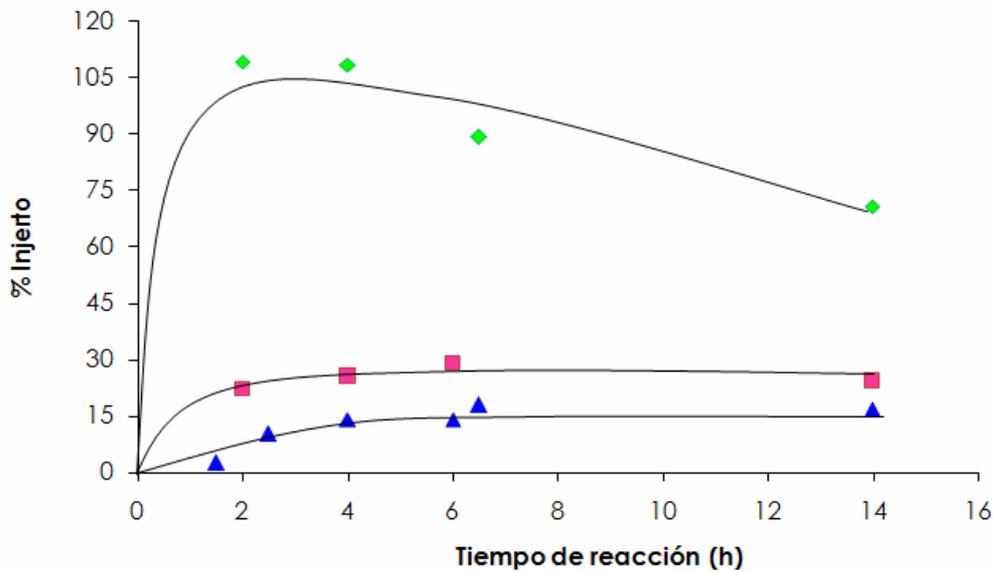


Figura 3.1. Porcentaje de injerto en función del tiempo de reacción, a diferentes dosis de radiación: 80 kGy (▲▲), 100 kGy (■ ■) y 120 kGy (◆◆) a una temperatura de reacción de 57 °C, I = 3 kGy/h, w/w= 15/85 (NAS/NIPAAm).

La figura ilustra la influencia de la dosis de radiación en el injerto. Los resultados revelan que al aumentar la dosis de radiación el porcentaje de injerto aumenta, debido a que hay más centros activos para reaccionar con los monómeros presentes; pero si observamos en la gráfica cuando tenemos una dosis de 120 kGy hay un aumento de injerto bastante alto, pero a medida que el tiempo de reacción avanza el injerto decrece lo cual se atribuye a una degradación de la matriz a injertar (en este caso el polipropileno).

3.1.3 PP-g-NAS/NIPAAm A DIFERENTES INTENSIDADES

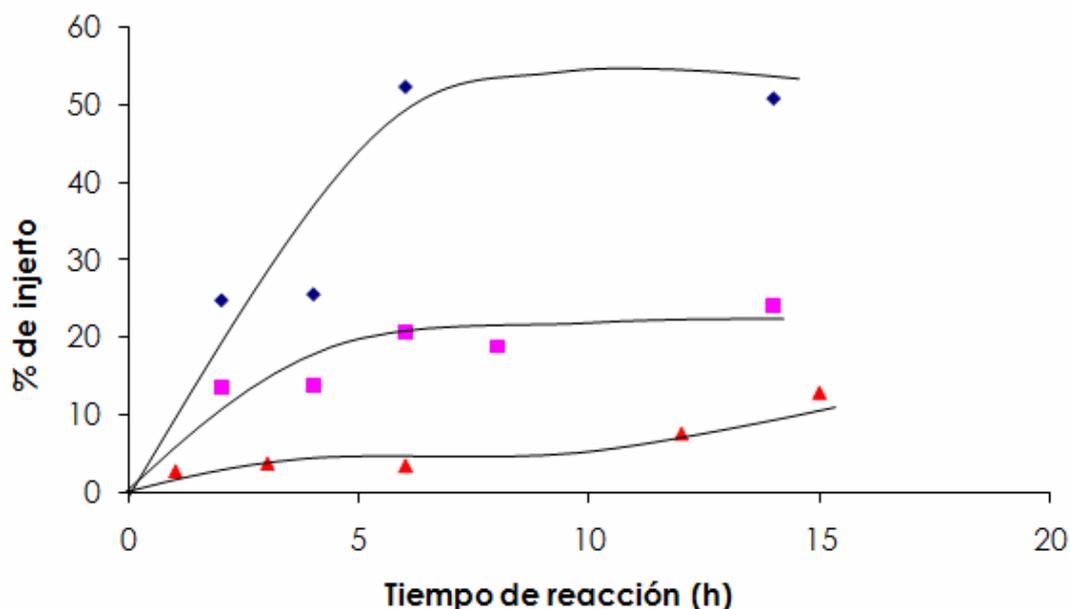


Figura 3.2. Porcentaje de injerto en función del tiempo de reacción, a diferentes intensidades: 12.930 kGy/h (▲▲), 6.00 kGy/h (■ ■) y 3.00 kGy/h (◆◆) a una temperatura de reacción de 57 °C, D = 100 kGy, w/w= 15/85 (NAS/NIPAAm).

En la figura 3.2 podemos observar que a una intensidad de 12.94 kGy/h, se tiene un injerto inferior al 10 %, con una intensidad de 6 kGy/h el injerto máximo es de alrededor del 20% y con una intensidad de 3 kGy/h el injerto es de hasta el 50 %, siguiendo la tendencia de la gráfica vemos que a medida disminuye la intensidad aumenta el injerto; hay que recordar que la intensidad es uno de los factores importantes que hay que tomar en

cuenta en la formación de injertos y tenemos que a altas intensidades hay recombinación de radicales por lo que hay menor formación de injerto.

3.1.4 PP-g-NAS/NIPAAm A DIFERENTES w/w DE LOS MONOMEROS.

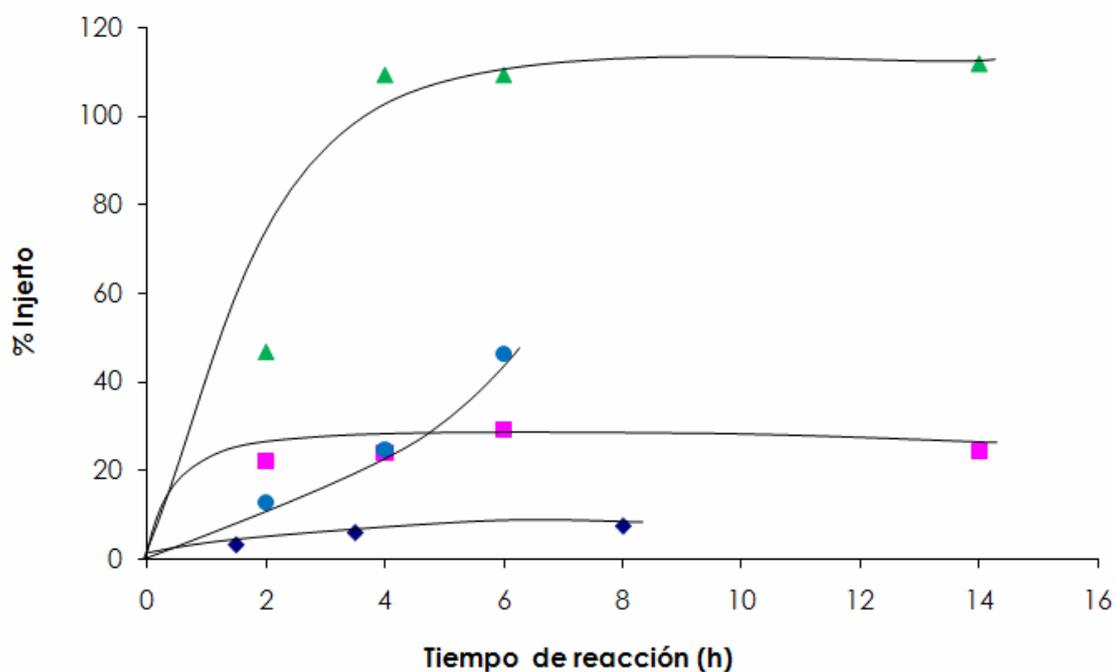


Figura 3.3. Porcentaje de injerto en función del tiempo de reacción, a diferentes w/w NAS/NIPAAm; 50/50 (◆◆), 40/60 (●●), 30/70 (▲,▲) y 15/85 (■ ■), a una temperatura de reacción de 57 °C, I= 3 kGy/h, D= 100 kGy.

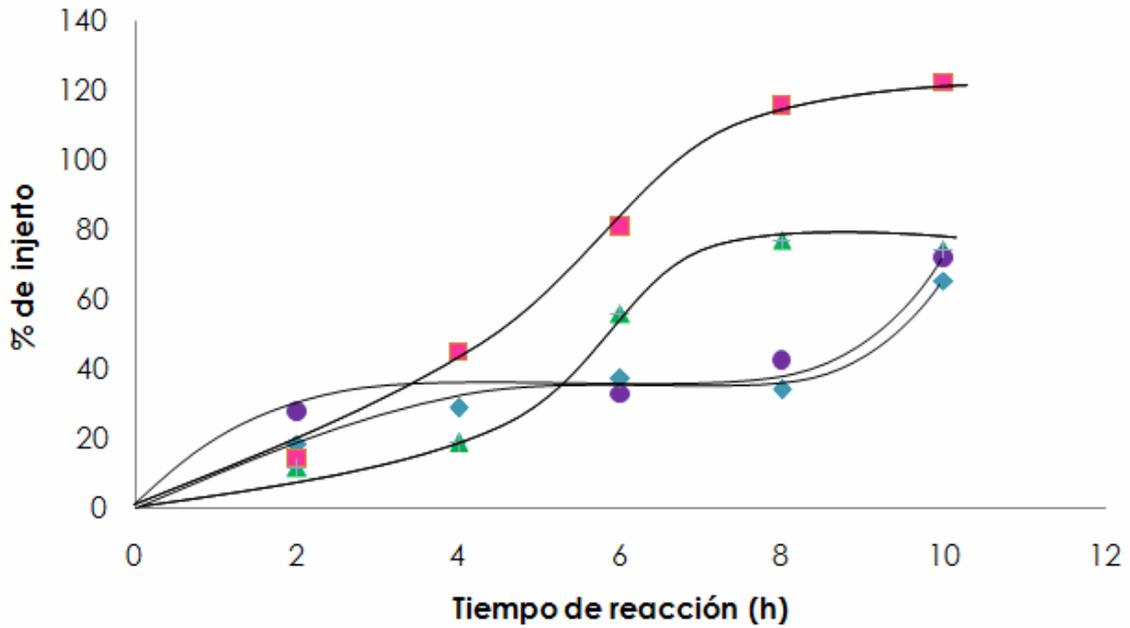


Figura 3.4. Porcentaje de injerto en función del tiempo de reacción, a diferentes w/w de NAS/NIPAAm: 15/85 (◆◆), 40/60 (●●), 30/70 (▲,▲) y 22/78 (■ ■), a una temperatura de reacción de 57 °C, I= 6 kGy/h, D= 100 kGy.

La figura 3.3 muestra la influencia de la relación w/w de los monómeros en el proceso de injerto. Puede observarse que cuando dicha relación NAS/NIPAAm está en el rango de 15/85 – 30/70, el injerto aumenta a medida que la cantidad de NAS agregado incrementa, sin embargo si la cantidad de NAS en la relación de monómeros sigue aumentando, hay una disminución en el injerto como en el caso de la relación 40/60 y 50/50 NAS/NIPAAm. Esto se debe a la reactividad (r) de los monómeros, para el monómero NAS la $r = 1.93^{(13)}$ y para el monómero NIPAAm la $r = 0.277^{(13)}$; se conoce que cuando la reactividad es menor a uno este tiende a

copolimerizarse, sin embargo si es mayor a uno la homopolimerización se favorece. Por lo tanto, cuando la cantidad de NAS en la relación w/w de monómeros es alta, no se ve favorecida la reacción de injerto, como ya se menciono este monómero tiende a homopolimerizarse, entonces va a tender a reaccionar con los radicales hidropoxi presentes y consigo mismo para formar el homopolimero. Esto se observa también en la figura 3.4, que lo único que cambia es la intensidad a la que se llevo a cabo el proceso de injerto.

Tabla 3.1 Relación molar NAS/NIPAAm a partir del análisis elemental

w/w NAS/NIPAAm	Tiempo reacción (h)	% de injerto (w)	Dosis (kGy)	Intensidad (kGy/h)	Relación Molar NAS/NIPAAm
15/85	6	17	80		0.77/1
	4	24	100	3	0.33/1
	6	29			0.22/1
30/70	2	46	100	3	6.0/1
	8	111.8			1.5/1

Con el análisis elemental de las películas injertadas determinamos la relación molar de los monómeros injertados (NAS/NIPAAm), tabla 3.1, en la que podemos apreciar que los moles de NAS en el injerto disminuyen a

medida que el porcentaje de injerto aumenta y esto se ve influenciado con la relación en peso (w/w) de NAS/NIPAAm.

3.1.5 DETERMINACIÓN DE HINCHAMIENTO LÍMITE, TEMPERATURA CRÍTICA DE SOLUCIÓN Y REVERSIBILIDAD.

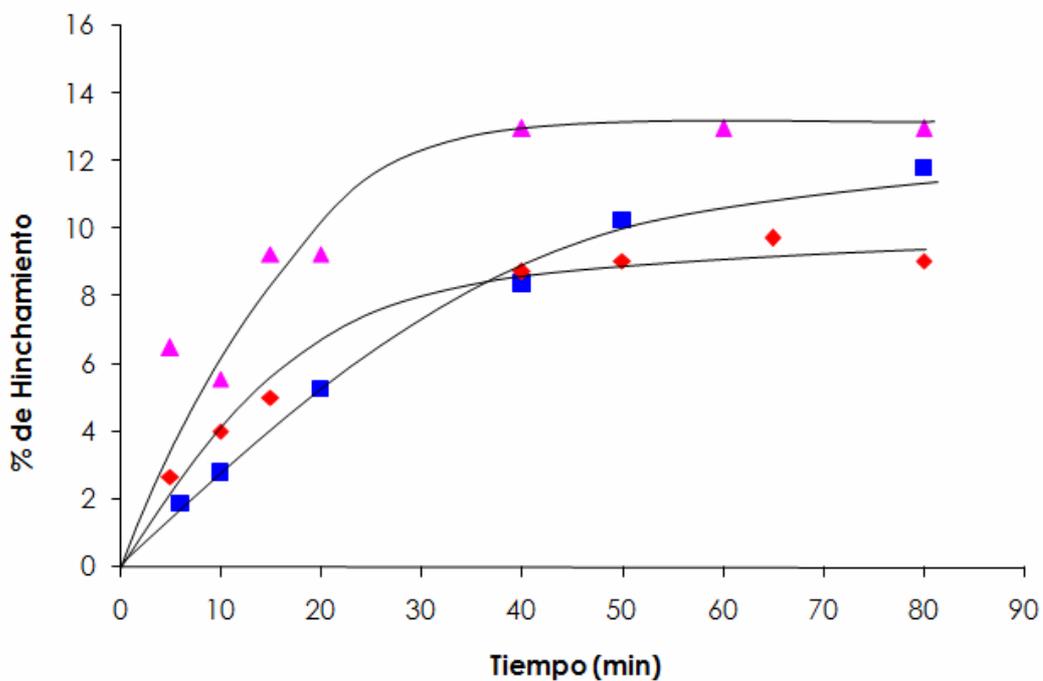


Figura 3.5 Hinchamiento límite de diferentes % de injertos: 29 % (\blacktriangle)(D=100 kGy, w/w=15/85), 89 % (\blacksquare) y 141 % (\blacklozenge)(D = 120 kGy, w/w=15/85).

La variación del grado de hinchamiento con respecto al tiempo es presentado en la figura 3.5. Se aprecia que para los sistemas PP-g-NAS/NIPAAm el hinchamiento límite se alcanza a los 50 minutos aproximadamente.

En esta gráfica observamos que, cuando se tiene más porciento de injerto las películas se hinchan menos esto se debe, a que hay más reticulación del NIPAAm.

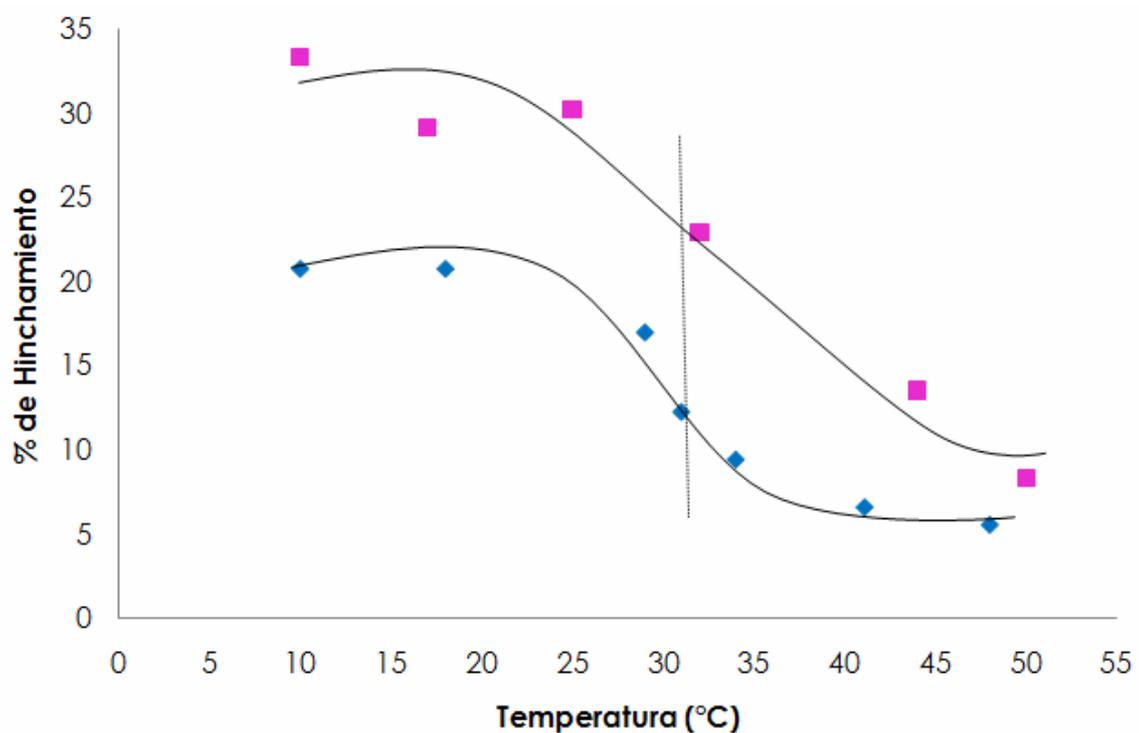


Figura 3.6. Temperatura crítica de solución de la película con 29 % (■ ■) (D= 100kGy) y 89% (◆◆) (D= 120 kGy) de injerto, con w/w= 15/85 NAS/NIPAAm, I = 3 kGy/h, determinada por hinchamiento límite.

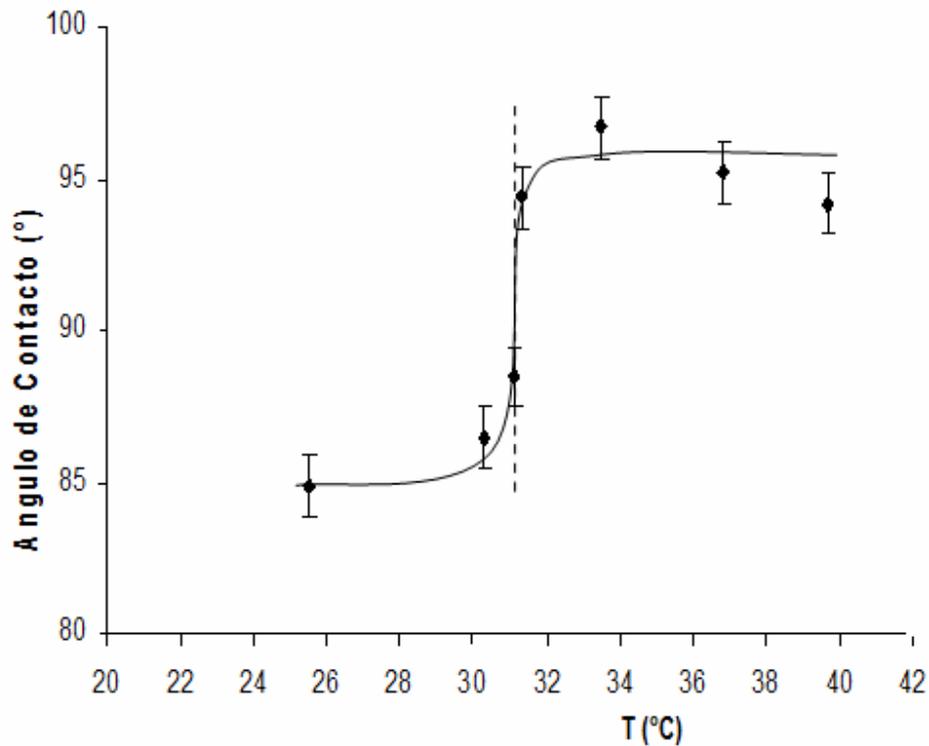


Figura 3.7. Temperatura crítica de solución de la película con 89% (D= 120 kGy) de injerto, con w/w= 15/85 NAS/NIPAAm, I = 3 kGy/h, determinada por ángulo de contacto.

Se evaluó la LCST, de la película injertada PP-g-NAS/NIPAAm, tanto con la prueba de hinchamiento como por medio de ángulo de contacto. Las gráficas 3.6 y 3.7 muestran que la LCST de los sistemas PP-g-NAS/NIPAAm 29 % de injerto y PP-g-NAS/NIPAAm 89% de injerto, es de alrededor de los 32 °C para ambos sistema. Esto es satisfactorio pues esta propiedad no

cambia a pesar de las diferencias en los porcentos de injerto. El valor de LCST encontrado con las dos técnicas anteriores se encuentra en el rango reportado en la literatura 30-35 °C⁽²⁰⁾.

También cuando el porcentaje de injerto es menor tenemos un valor mayor de termosensibilidad, $T_s = 4$ para la película que tiene 29 % de injerto ($D=100\text{kGy}$) y $T_s=3.5$ para la película que tiene un 89% de injerto($D=120\text{kGy}$); debido a que cuando el injerto es de 89% hay más moléculas de NIPAAm reticuladas.

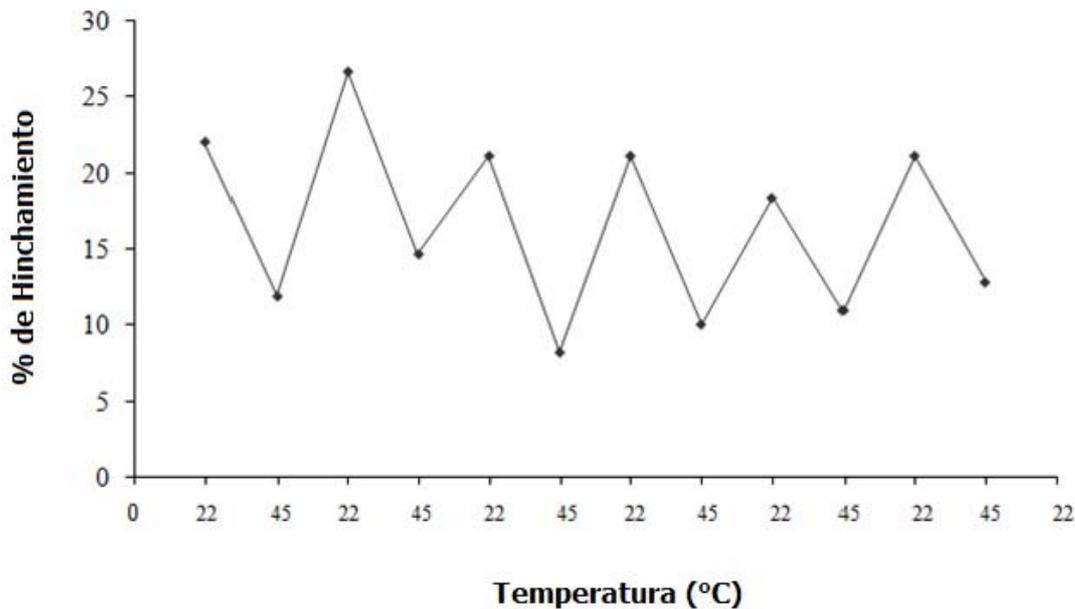


Figura 3.8. Reversibilidad del proceso de hinchamiento y colapso de la película con 22 % de injerto con $D= 100 \text{ kGy}$, $w/w= 15/85$ (NAS/NIPAAm); $I = 3 \text{ kGy/h}$.

Debido al comportamiento termosensible del NIPAAm se ha estado utilizando en inmunoensayo, liberación de fármacos, separación de procesos e inmovilización de enzimas^(10,13), debido a esto es importante que estas películas injertadas no pierdan su respuesta a la temperatura. En la figura 3.8 observamos que no se pierde la propiedad de respuesta a la temperatura; además de que el proceso de hinchamiento colapso se estabiliza en el tercer ciclo.

3.1.6 ESPECTRO DE INFRARROJO (FTIR-ATR)

La microscopia de infrarrojo nos ayudó a confirmar que se llevo a cabo el injerto de NAS/NIPAAm sobre las películas del polipropileno.

En la figura 3.9, se presentan los espectros de infrarrojo del polipropileno(a), NAS(b), NIPAAm(c) y PP-g-NAS/NIPAAAs 56.8 %(d). En el espectro (b) que corresponde al NAS, tenemos la presencia de tres bandas a 1790, 1772 y 1726 cm^{-1} las cuales son bandas características del NAS y corresponden al grupo succinimida de 5 ciclos.

Para el NIPAAm (c) se observa el espectro con señales características para este monómero en 3278 y 1541 cm^{-1} que corresponden al estiramiento N-H y 1651 de la vibración de estiramiento de C=O.

En el espectro (d) que corresponde al de la película injertada observamos la presencia de las bandas características de los dos monómeros injertados NAS/NIPAAm), además podemos apreciar la formación de una banda alrededor de los 1100 cm^{-1} que corresponde a una vibración de

estiramiento del grupo éter C-O-C que corresponde al enlace formado entre el PP y el NIPAAm o el PP y el NAS y con el cual confirmamos que se llevo a cabo el injerto.

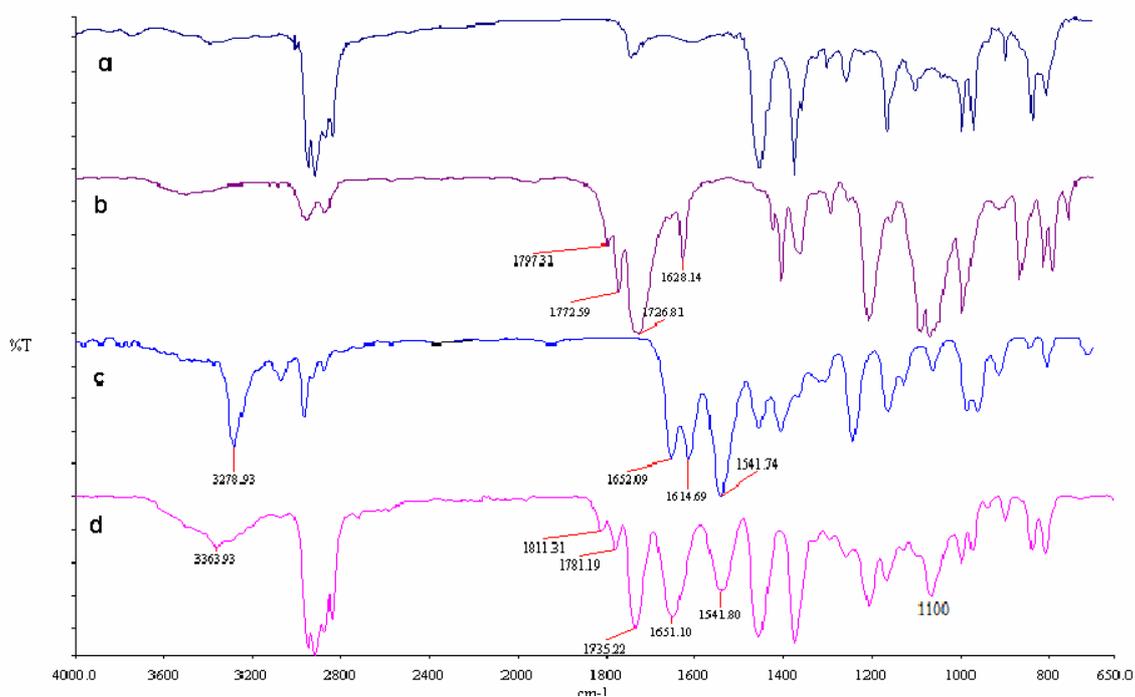


Figura 3.9. Espectro de Infrarrojo de polipropileno (a), NAS (b), NIPAAm (c) y PP-g-NAS/NIPAAm 57 % (D=100 kGy, w/w = 30/70) (d).

3.1.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El comportamiento térmico del PP (a), PNAS (e), PNIPAAm (c) y PP-g-NAS/NIPAAm (29% (b) y 131% (d)), se muestra en las curvas termogravimétricas de la figura 3.10. En ella se observa claramente la reducida estabilidad térmica de la película PP-g-NAS/NIPAAm 131% comparada con la del PP, que tiene un 10% de pérdida de su peso total a los 419°C y en una sola etapa. En cambio tenemos que la película de PP-g-NAS/NIPAAm 131% se degrada en dos etapas la primera corresponde al 10% de su masa total y es a los 255°C que se debe a la deshidratación de las macromoléculas y una segunda etapa a los 310°C debida principalmente a la ruptura del grupo succinimida.

Comparando la curva termogravimétrica (b) de la película PP-g-NAS/NIPAAm 29% con el termograma de la película PP-g-NAS/NIPAAm 131% (d), se observa claramente que la película con más injerto es térmicamente menos estable. Esta disminución se debe a que el NAS y NIPAAm que están injertados son menos estables comparados con el polipropileno. Además en el termograma (b), no se aprecia tan claro como en el termograma (d) la etapa de degradación correspondiente al grupo succinimida.

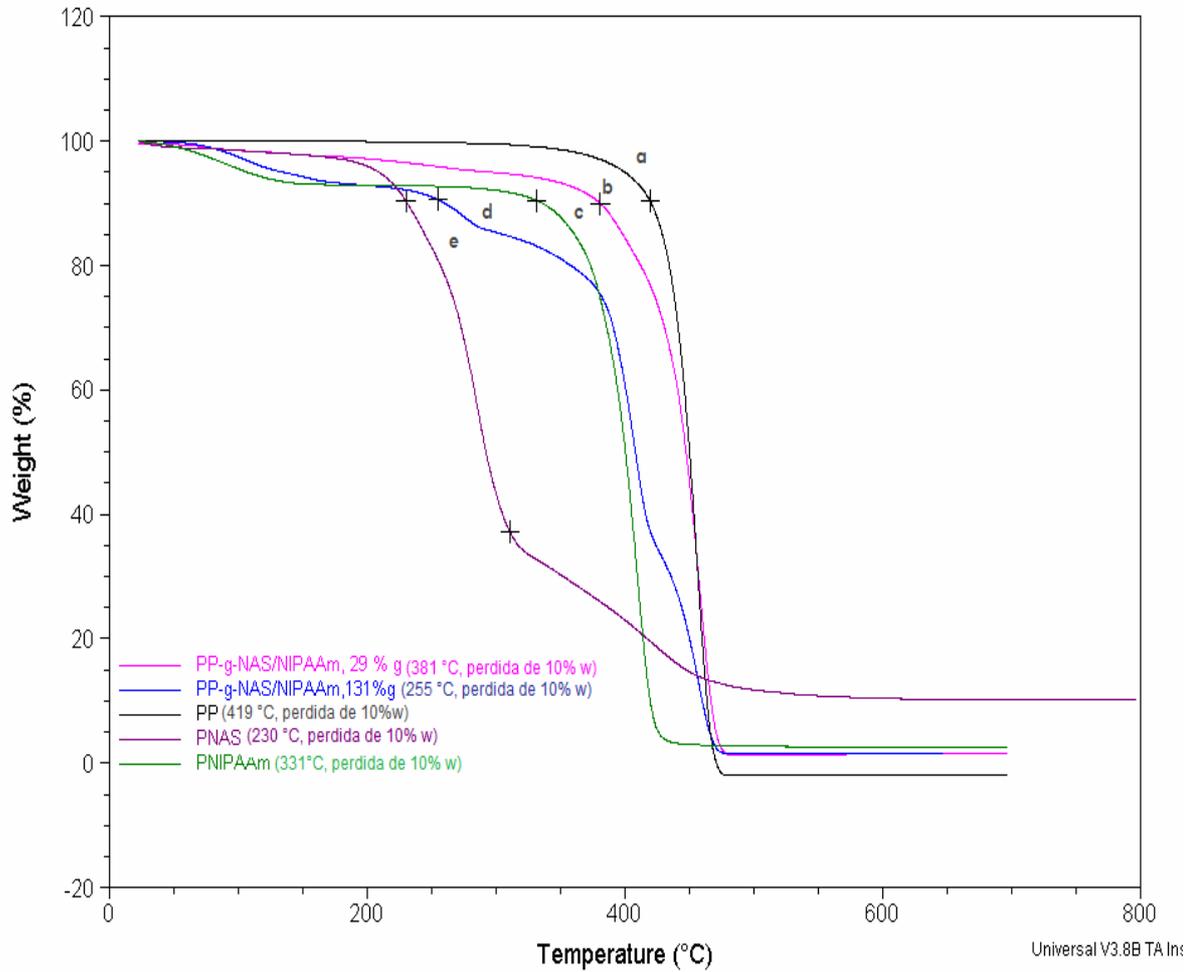


Figura 3.10 Análisis termogravimétrico. PP (a), NAS/NIPAAm 29% (b), PNIPAAm (c), PP-g-NAS/NIPAAm 131% (d), PNAS (e).

3.1.8 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

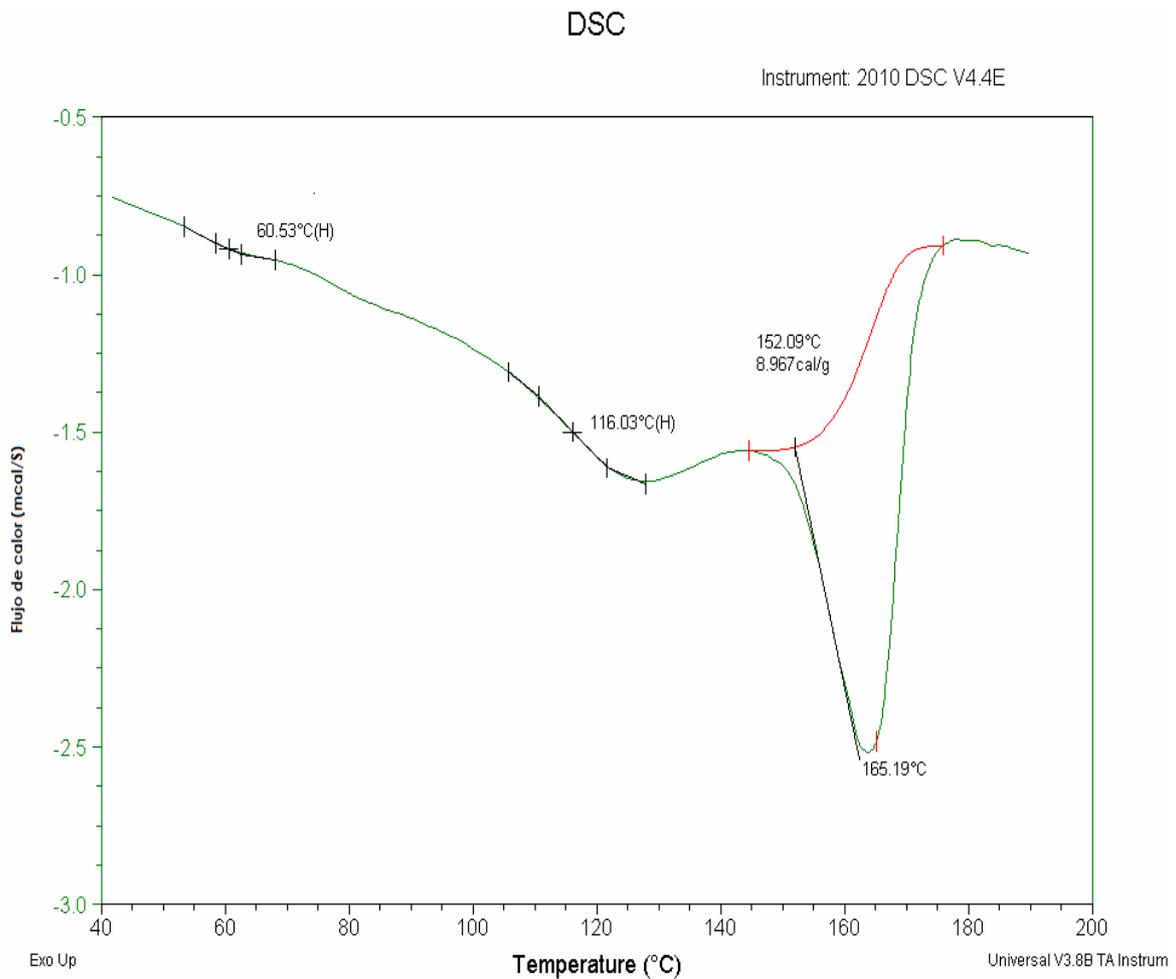


Figura 3.11. calorimetría diferencial de barrido. PP-g-(NAS/NIPAAm) 131% .

Se presenta en la figura 3.11 el DSC de la película injertada PP-g-NAS/NIPAAm 131%. En el termograma podemos apreciar tres transiciones, la primera se encontró alrededor de los 61 °C que corresponde a la T_g de

PNAS. En la segunda tenemos una T_g en aproximadamente 116°C la cual corresponde al PNIPAAm y cae dentro del rango que es de $85\text{-}130^\circ\text{C}$ y la última corresponde al punto de fusión del polipropileno y está en 165°C aproximadamente. Esta última coincide con la reportada que es de 170°C ⁽³²⁾. Este termograma podemos apreciar que el punto de fusión del PP disminuye un poco, lo cual se debe a la interacción de los monómeros injertados.

3.2 RETICULACIÓN DE PP-g-(NAS/NIPAAm) con POLILISINA.

Un aspecto importante para la aplicación de estos sistemas injertados es llevar a cabo la reticulación de las películas injertadas, en este caso se retículo NAS con polilisina.

Para comprobar y/o confirmar la reticulación, se utilizaron las técnicas de espectroscopia de FTIR-ATR y ultravioleta-visible y la microscopia de fuerza atómica.

1.2.1 ESPECTRO DE INFRARROJO.

La espectroscopia nos da resultados sobre la reticulación de la película injertada, podemos confirmar la presencia de la polilisina en el sistema observando la figura 3.12 (b) se ve que las bandas correspondientes al grupo succinimida tienden a desaparecer y las asociadas con el aminoácido se hacen presentes como son la vibración de estiramiento del NH_3^+ en 3335 y 1510 cm^{-1} y que no es posible verlas con claridad ya que se empalman con las vibraciones de estiramiento del N-H en 3400 y 1541 cm^{-1} , que corresponden al NIPAAm. Además las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo succinimida no desaparecen por completo, debido a que no reaccionan completamente los grupos del NAS injertado con la polilisina.

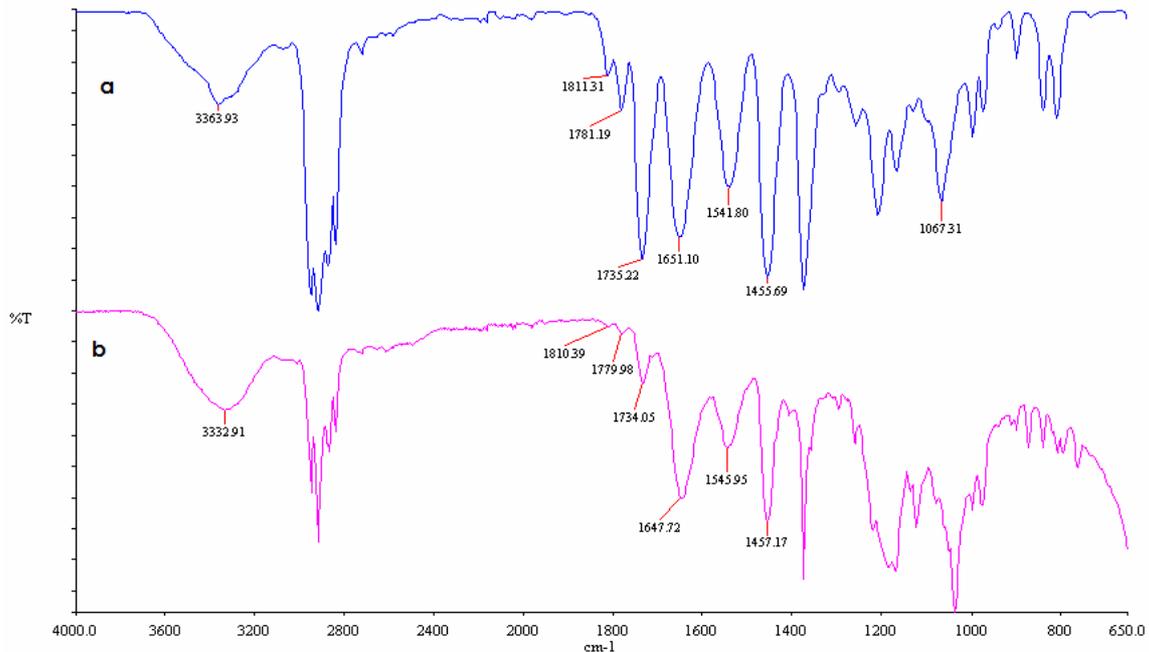


Figura 3.12. Espectro de Infrarrojo de PP-g-NAS/NIPAAm 57 % (D=100 kGy, w/w=30/70) (a) y PP-g-(NAS/NIPAAm) reticulada con polilisina (b).

1.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE.

Esta técnica fue de gran utilidad para cuantificar la reticulación de las películas injertadas. Para esto se realizó una curva de calibración del NHS, porque este compuesto es el que se obtiene de la sustitución nucleofílica entre el NAS y la polilisina, en un buffer de MES (pH = 7.4), y a una longitud de onda de 260 nm. En la curva de calibración, figura 3.13, del NHS

muestra un grado de correlación aceptable, por lo que el método es apropiado para realizar la cuantificación. Con la ayuda de esta curva se determino la cantidad de polilisina reticulada con el NAS en la película de PP-g-(NAS/NIPAAm) 57% (D=100 kGy, w/w=30/0, I=6kGy), se encontró que se reticulan alrededor de 2.78×10^{-5} moles de polilisina por gramo de NAS/NIPAAm injertados.

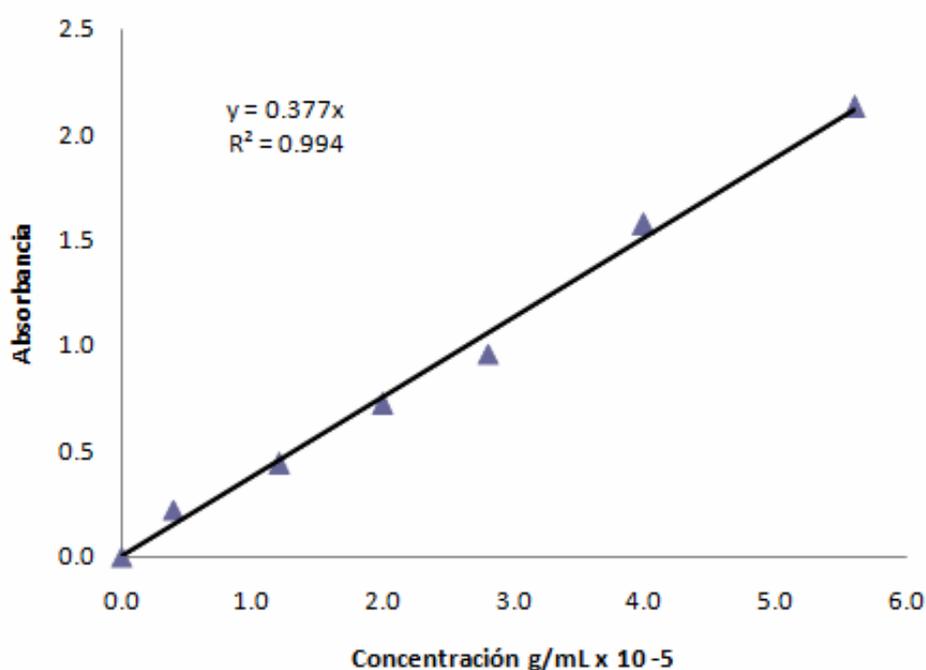


Figura 3.13. Curva de calibración del N-hidrosuccinimida (NHS). El coeficiente de determinación es $R^2 = 0.994$.

1.2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

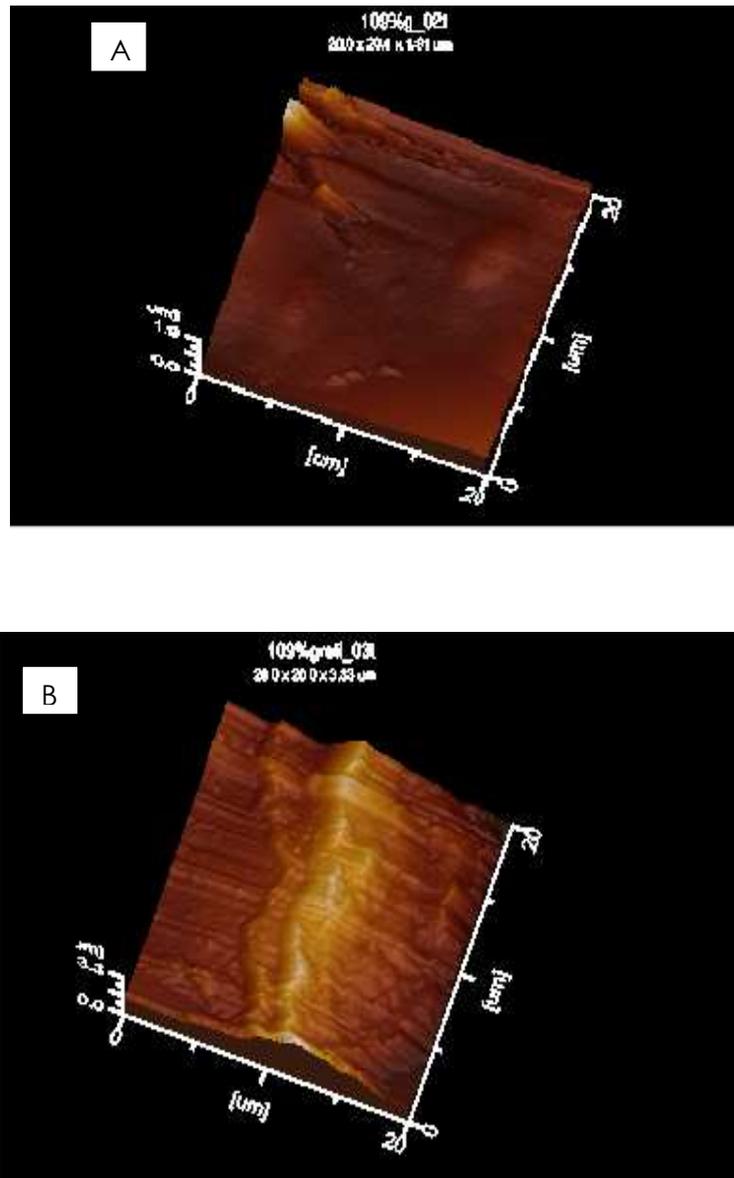


Figura 3.11. Topografía AFM. (A) PP-g-(NAS/NIPAAm) 109 % ($r = 0.5 \mu\text{m}$) y (B) PP-g-(NAS/NIPAAm) entrecruzado con polilisina. ($r = 1.61 \mu\text{m}$).

La morfología de la superficie de PP-g-NAS/NIPAAm 109%, fue analizada antes y después de la reticulación por AFM. En la figura 3.11 (A) observamos una cantidad mínima, y no en toda la película, de grumos y con una rugosidad promedio de 0.5 μm mientras que para la topografía (B) de la película reticulada observamos que los grumos aumentan y se encuentran dispersados en casi toda el área de la película. Con esto también podemos confirmar que si se realizó la reticulación entre el NAS y la polilisina.

CONCLUSIONES

Se obtuvo y caracterizó el injerto binario de N-acriloxisuccinimida y N-isopropilacrilamida sobre las películas de polipropileno mediante preirradiación oxidativa con radiación gamma, el cual es fácil de manipular y es reutilizable. Para obtener el injerto se estudiaron varias parámetros concluyendo que:

- ❖ El porcentaje de injerto aumenta al aumentar la dosis de radiación, pero la dosis ideal para llevar a cabo la reacción de injerto es de 100 kGy ya que a dosis más altas, la matriz polimérica (PP) sufre degradación.
 - ❖ Se encontró que al irradiar a intensidades bajas los porcentajes de injerto aumentan, debido a que hay menos recombinación de radicales libres; la intensidad óptima para injertar es de 3 kGy/h.
 - ❖ El porcentaje de injerto se incrementa cuando se aumenta la cantidad de NAS en la w/w NAS/NIPAAm, pero tomando en cuenta que esta cantidad no sea muy alta, por lo que la w/w NAS/NIPAAm óptima para el injerto binario es alrededor de 30/70.
 - ❖ El tiempo de reacción adecuado está entre 6 y 8 horas.
 - ❖ El tiempo de hinchamiento límite del sistema binario injertado se alcanza a los 50 minutos.
-

- ❖ Se encontró, por hinchamiento en agua, una LCST para el injerto binario alrededor de los 31°C y este valor se corroboró con ángulo de contacto. La P(NIPAAm) conserva su LCST en este sistema de injerto binario.
- ❖ La reversibilidad del sistema injertado es muy buena ya que se al tercer ciclo esta se estabiliza además de que no se pierde la respuesta a la temperatura, esto es muy importante al momento de las aplicaciones ya que este sistema puede ser reutilizado.

Para comprobar la reticulación del injerto con la polilisina, se caracterizó por FTIR-ATR, UV y AFM y se obtuvieron los siguientes resultados:

- ❖ Con el FTIR-ATR se encontró que la reticulación no es total, ya que aun aparecen las bandas características del NAS. No es posible reticular el NAS al 100 % debido a efecto estérico.
- ❖ Con la técnica de ultravioleta visible encontramos que se reticulan 2.78×10^{-5} moles de polilisina por gramo de NAS/NIPAAm injertados en el sistema binario PP-g-(NAS/NIPAAm) con 57% de injerto y concentración de 30/70 NAS/NIPAAm.
- ❖ Con la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica confirmamos que si se reticuló el sistema injertado o al menos que hubo una reacción del PNAS y la polilisina, ya que se presentan cambios considerables en la morfología, que parece indicarlo.

Para mejorar el sistema obtenido, a si como para tener una visión más amplia y clara de este; se proponen algunos puntos que pueden ser analizados.

- ❖ Ver que tanto influye el tiempo de reacción de la reticulación y si el tiempo que utilizamos para llevar dicha reacción es ideal.
- ❖ Llevar a cabo la inmovilización de los liposomas para ver que tan viable es este sistema para llevar a cabo la inmovilización y así obtener las ventajas sobre los otros sistemas reportados como son el copolímero y la red interpenetrante.

REFERENCIAS

1. Woods, Robert J., Pikaev Alexei K. Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
2. Odian G. Principles of Polimerization. 3^{ra} edition, John Wiley & Sons Inc., USA, 1991.
3. Navarrete Manuel y Cabrera Luis. Introducción al estudio de los Radioisotopos. 2^a edición, UNAM, México, 1993.
4. Adolphe Chapiro, Radiation Chemistry of Polimeric Systems, John Wiley & Sons Inc., New York, 199.
5. Wilson Joseph E. Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics., Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1974.
6. Fred W. Billmeyer, Jr. Ciencia de los Polímeros. 2^a edición, editorial reverté s.a., España, 1978.
7. Charlesby A. Atomic Radiation and polymers. Pergamon Press, Oxford, 1960.
8. Stevens, Malcolm P. Polymer chemistry : An introduction. Addison - Wesley, 1975.
9. V.S. Ivanov. Radiation Chemistry of Polimers. Utrecht, The Netherlands, 1992.

10. Skoog Douglas A., Donald M. West. *Introducción a la Química Analítica*. Reverte, Buenos Aires, 1969.
11. Percot, A., Lafleur, M. y Zhu X.X. (2000). New Hydrogels Base don N-isopropylacrylamide Copolymers Crosslinked with polylysine: Membrane Immobilization Systems. *Polymer*, Vol. 41, 7231-7239.
12. Franck D'A, Marie-Thérèse Ch, Laurent V., Marie-France Ll., and Christian P., (2001). Kinetic Study of Free-Radical Solution Copolymerization of N-Acryloylmorpholine with an Activated Ester-Type Monomer, N-Acryloxysuccinimide. *macromol. Chem. Phys*, Vol. 202, 1689-1699.
13. Yang J. Heung, Cole Carole-Ann, Nobuo Monji and Hoffman Allan (1990). Preparation of a thermally Phase Separating Copolymer, Poly(N-Isopropylacrylamide-co-N-Acryloxysuccinimide), with a Controlled Number of Active Esters per Polymer Chain. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 28, 219-226.
14. Ronald L., Schnaar and Yuan Chuan Lee (1975), Polyacrylamide Gels Copolymerized with Active Esters. A New Medium for Affinity Systems, *Biochemistry*, Vol. 14, 1535-1541.
15. M. Yoshida, M. Asano, T. Yokota, R. Chosdu and M. Kumakura (1989). N-Acryloxysuccinimide-containing Copolymeric Microspheres for the Immobilization of Bimolecules, *Journal of Polymer Science*, Vol. 27, 437-442.

16. A. Pollak, H. Blumenfeld, M. Wax, R.L. Baughn, and G. M. Whitesides (1980). Enzyme Immobilization by Condensation Copolymerization into Cross-Linked Polyacrylamide Gels, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 102, 6324-6336.
17. Gao De-Yu, M. Yoshida, M. Asano, H. Furuzaki and I. Kaetsu (1988). Radiation Induced Polymerization of Acrylic and Methacrylic esters of N-hydroxysuccinimide, *Eur. Polym. J.*, Vol. 24, 1037-1040.
18. P. Ferruti, A. Bettelli and A. Feré (1972). High polymers of acrylic and methacrylic esters of N-hydroxysuccinimide as polyacrylamide and polymethacrylamide precursors, *Polymer*, Vol. 13, 462-464.
19. T. Hatakeyama and F.X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
20. Schild, H.G. Poly(N-Isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 17, 163-249, 1992.
21. Nasef M.M., Hegazy E.S.A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. *Prog. Polym. Sci*, Vol. 29, 499 – 561, 2004.
22. Hoffman A.S. *Intelligent Polymers in Medicine and Biotechnology*. *Macromol. Symp.* Vol. 98, 645 – 664, 1995.

23. Eun Seok Gil, Hudson S. M. Stimuli-Responsive Polymers and their bioconjugates. Prog. Polym. Sci. Vol. 29, 1173-1222, 2004.
24. Bhattacharya A., Misra B. N. Grafting: A versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications. Prog. Polym. Sci., Vol. 29, 767 – 814.
25. J.L. McNaughton y C.T. Mortimer. Calorimetría Diferencial de Barrido. Physical Chemistry, Vol. 10, 1-53, 1975.
26. http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscope. Enero 2008
27. http://www2.uah.es/cemaeta/analisis_elemental_teoría.htm. Diciembre 2007
28. http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscop%C3%ADa_ultravioleta-visible. Enero 2008
29. Ortega A. Alejandra. Formación de Redes Interpenetrantes de N-Isopropilacrilamida y N-acriloxisuccinimida para la inmovilización de lípidos. Tesis de Doctorado. ICN – UNAM, 2007.
30. Gunzler H., Williams A., Handbook of Analytical Techniques, Edited Wiley – VCH, Vol. II, 2001.
31. Salomone J. C., Polymeric Materials Encyclopedic, CRC Press, Boca Raton, 1996 Cap VI pp 375, Cap VII pp 381, 385.
32. Polymer Handbook, 3a edición.