

UNAM
POSGRADO

Ciencia e Ingeniería
de Materiales



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**Síntesis y caracterización de hidrogeles de poli
(ácido acrílico) y acrilóil-L-prolina metil ester
mediante radiación gamma para la
inmovilización de Cu^{2+} .**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

FIS. GIOVANNI GONZÁLEZ PÉREZ

Tutor: Dra. SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA.



México, D. F.

2009



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.

UNAM
POSGRADO

Ciencia e Ingeniería
de Materiales



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**Síntesis y caracterización de hidrogeles de polí
(ácido acrílico) y acrilóil-L-prolina metil ester
mediante radiación gamma para la
inmovilización de Cu^{2+} .**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

FIS. GIOVANNI GONZÁLEZ PÉREZ

Tutor: Dra. SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA.



México, D. F.

2009

Hoja de Datos del Jurado

Datos del alumno

González

Pérez

Giovanni

Teléfono: 0445532451887

Universidad Nacional Autónoma de México

Instituto de investigaciones en Materiales

Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales

097262581

Datos del tutor

Dra

Sofía Guillermina

Burillo

Amezcu

Datos del sinodal 1.

Dr

Rafael

Herrera

Nájera

Datos del sinodal 2.

Dra

María del Pilar

Carreón

Castro

Datos del sinodal 3.

Dr

Roberto

Olayo

González

Datos del sinodal 4.

M en C

Marco Antonio

Uresti

Maldonado

Datos del trabajo escrito

“Síntesis y caracterización de hidrogeles de poli (ácido acrílico) y acrilóil-L-prolina metil ester mediante radiación gamma para la inmovilización de Cu^{2+} ”

Sin subtítulo.

104 páginas.

2009.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios de maestría en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales por la formación académica que se me ha brindado.

A los Institutos de Investigaciones en Materiales y Ciencias Nucleares por el uso de sus instalaciones y a la Facultad de Ciencias UNAM por su apoyo bibliográfico.

A DGAPA UNAM por el apoyo brindado al proyecto IN 200108.

Agradezco a mis tutores Dra. S. Guillermina Burillo Amezcua, Dr. Emilio Bucio Carrillo y Dra. Larissa Alexandrova por el apoyo, la ayuda, la paciencia y atenciones que me fueron otorgadas durante mis estudios.

Al Sr. Salvador Ham, Dra. Susana Castillo, por su asistencia técnica en el laboratorio.

Al Fís. Francisco García y al Fís. Benjamín Leal por su apoyo en la irradiación de las muestras.

A mis padres y hermanos por ser parte de mi vida en especial a mi Mamá por sufrir conmigo esta nueva etapa.

A todos aquellos amigos y amigas, que me acompañaron durante este reto. Gracias por llenar con gratas experiencias mi existencia.

Este trabajo se desarrollo en el Laboratorio de Macromoléculas que pertenece al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Este trabajo se presentó en los siguientes congresos:

1.- Radiation-induced grafting of poly (acryloyl-L-proline methyl ester) and poly (acryl acid) by γ -radiation. G. González-Pérez, G. Burillo, E. Bucio, G. Cedillo **Internacional Symposium on Ionizing Radiation and Polymers**; Angra do Reis, Rio de Janerio, Brasil; del 12 al 17 de octubre.

2.- Thermosensitive comb type hydrogel of poly (acryloyl-L-prolina methyl ester/acrylic acid) and the immobilization of copper ions. G. González Pérez, G. Burillo, E. Bucio. **International Symposium on Stimuli-Responsive Materials**; Hattiesburg, Mississipi, USA; del 28 al 30 de octubre 2008.

Índice

Resumen	V
Introducción	1
Capítulo 1. Objetivos	5
1.1 <i>Objetivo general</i>	5
1.2 <i>Objetivos particulares</i>	5
Capítulo 2. Generalidades	6
2.1 <i>Materiales poliméricos</i>	6
2.2 <i>Radiación</i>	9
2.2.1 Radiación ionizante y no-ionizante	9
2.2.2 Fuentes de radiación γ	11
2.3 <i>Unidades de medida de la radiación</i>	13
2.3.1 Interacción de la radiación con la materia	13
2.4 <i>Efecto de la radiación en los polímeros</i>	16
2.4.1 Degradación y entrecruzamiento	16
2.4.2 Resistencia a la radiación	17
2.4.3 Efectos de la radiación en la estructura	18
2.5 <i>Copolímeros de injerto</i>	20
2.6 <i>Factores de polimerización</i>	24
2.6.1 Efecto de la temperatura	24
2.6.2 Efecto de la dosis	24
2.6.3 Efecto de la concentración	25
2.6.4 Efecto del disolvente	25

2.7 Reticulación	25
2.7.1 Reticulación aleatoria	27
2.7.2 Entrecruzamiento y degradación	27
2.7.3 Entrecruzamiento de polímeros en solución	28
2.8 Polímeros con respuesta a estímulos externos	29
2.8.1 Polímeros sensibles a la temperatura	31
2.8.2 Polímeros sensibles al pH	31
2.9 Polímeros tipo peine	32
2.10 Técnicas de caracterización	33
2.10.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR)	33
2.10.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	34
2.10.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	35
2.10.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
2.10.5 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV)	36
2.11 Propiedades del ácido acrílico (AAc) y acrilóil-L-prolina metil ester (A-ProOMe)	37
2.11.1 Ácido acrílico (AAc)	37
2.11.2 Acrilóil-L-prolina metil ester (A-ProOMe)	38
2.12 Redes semi-interpenetradas	39
2.13 Propiedades del ion Cu²⁺	41
2.14 Inmovilización de metales pesados	42
Capítulo 3. Desarrollo experimental	47
3.1 Materiales	47
3.1.1 Ácido acrílico	47
3.1.2 Acrilóil-L-prolina metil ester	48
3.1.3 Propiedades del hidrogel de ácido acrílico	49

3.1.4 Preparación del poli (A-ProOMe)	51
3.1.5 Injerto de A-ProOMe sobre el gel de PAAc	51
3.1.6 Esquema de injerto del monómero de A-ProOMe en el gel PAAc	55
3.1.7 Injerto de PA-ProOMe sobre el gel de PAAc	56
3.2 <i>Determinación de las propiedades de los materiales</i>	57
3.2.1 Hinchamiento límite del PAAc	57
3.2.2 pH crítico del gel de poli (ácido acrílico)	57
3.2.3 Determinación de la reversibilidad de respuesta al pH del hidrogel de PAAc	59
3.2.4 Determinación del hinchamiento límite del copolímero de injerto de PAAc-g- PA-ProOMe	59
3.2.5 Determinación de la reversibilidad al pH del injerto de PAAc-g-PA-ProOMe	60
3.2.6 Caracterización térmica del sistema PAAc y el copolímero de injerto de PAAc-g-A-ProOMe y PAAc-g-PA-ProOMe	61
3.2.7 Caracterización por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC)	61
3.2.8 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	62
3.2.9 Inmovilización de iones metálicos de Cu ²⁺	63
3.2.10 Elaboración de la red semi-interpenetrada	65
Capítulo 4. Resultados	66
4.1 <i>Injerto del hidrogel PAAc-g-PA-ProOMe.</i>	66
4.2 <i>Injerto del PAAc-g-A-ProOMe</i>	67
4.3 <i>Porcentaje de la red semi-interpenetrada</i>	68
4.4 <i>Hinchamiento límite del gel de PAAc en agua</i>	69
4.5 <i>pH crítico del gel de PAAc</i>	70

4.6 <i>Reversibilidad al pH</i>	71
4.7 <i>Hinchamiento límite de los hidrogeles formados</i>	73
4.8 <i>pH crítico de los sistemas formados</i>	75
4.9 <i>Reversibilidad al pH de los hidrogeles</i>	77
4.10 <i>Caracterización térmica del PAAC y los copolímeros formados</i>	78
4.11 <i>Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)</i>	82
4.12 <i>Análisis termogavimétrico</i>	83
4.13 <i>Calorimetría diferencial de barrido</i>	85
4.14 <i>Técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	88
4.15 <i>Inmovilización de Cu²⁺</i>	92
Capítulo 5. Conclusiones	98
Bibliografía.	101

Resumen

En este trabajo se sintetizaron nuevos hidrogeles mediante injertos del polímero y el monómero de (acrilóil-L-prolina metil ester) (A-ProOMe) en geles de poli(ácido acrílico), además se realizaron redes semi-interpenetrantes a diferentes concentraciones del polímero de A-ProOMe en metanol.

La polimerización del ácido acrílico (AAc) se llevo acabo en una solución acuosa, usando la radiación ionizante (rayos gamma de una fuente de Co^{60}). Se obtienen hidrogeles con respuesta tanto al pH como a la temperatura.

Se realizó la síntesis del monómero de acrilóil-L-prolina metil ester (A-ProOMe). Posteriormente se injertó el monómero y el polímero de acrilóil-L-prolina metil ester (A-ProOMe) y en el hidrogel de poli (ácido acrílico) PAAc utilizando metanol como disolvente a diferentes concentraciones y dosis de irradiación.

Los copolímeros de injerto y las redes semi-interpenetradas formadas se caracterizaron determinando el porcentaje de injerto, el pH crítico y el hinchamiento límite.

La sensibilidad al pH de los sistemas sintetizados aumenta de soluciones ácidas a soluciones básicas, el punto crítico de pH se encuentra entre 4.5 y 5.5.

El comportamiento térmico de los diferentes sistemas fue estudiado, obteniendose una transición entre 14 y 16 °C y otra entre 21 y 22 °C, transiciones correspondientes tanto a la matriz PAAc como al compuesto PA-ProOMe y el análisis térmico indica una estabilidad entre 240 y 300 °C.

La caracterización de los sistemas formados fue estudiada por varios métodos: calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogavimétrico.

Los materiales sintetizados fueron empleados para estudiar la inmovilización de iones de cobre por espectroscopía (UV-Vis) a una longitud de onda de 745 nm a diferentes pH, a temperatura ambiente. Se obtuvo una inmovilización del 91% para un pH= 4.3 y del 98% para un pH=5.6.

Introducción.

Entre la gran variedad de materiales (cerámicos, metálicos, complejos, electrónicos), los polímeros se caracterizan por tener diversas propiedades. Algunas de las características de los polímeros pueden ser modificadas mediante estímulos externos para obtener dureza, elasticidad, maleabilidad, resistencia térmica, propiedades magnéticas o eléctricas entre otras.

En la familia de los polímeros existen los polímeros sensibles. Los llamados polímeros sensibles son materiales, que responden a estímulos externos con grandes cambios en sus propiedades físico-químicas. Los estímulos pueden ser tanto químicos como físicos: cambios de temperatura, de pH y cambios en los campos magnéticos o eléctricos principalmente.

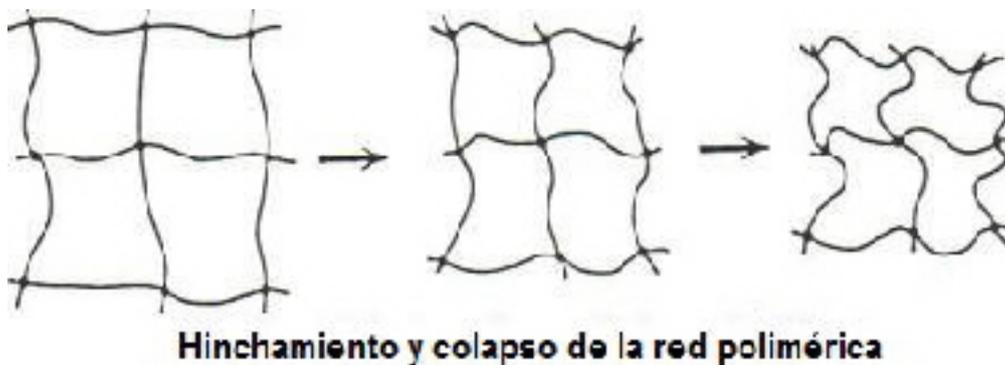
Los materiales sensibles a estímulos externos son importantes por su uso en procesos químicos, en medicina, fisiología, biotecnología e inmovilización de diversas sustancias y agentes nocivos, por eso esta clase de polímeros son estudiados en diferentes áreas del conocimiento. Existen varios métodos para modificar las propiedades físico-químicas de un material polimérico, una de ellas la formación de copolímeros de injerto.

El material copolimérico puede ser modificado o sintetizado por métodos químicos, por la acción de la luz ultravioleta o bien la radiación ionizante. En este trabajo se usa la radiación ionizante, porque permite la formación rápida y uniforme de sitios activos que inician el injerto en toda la matriz polimérica.

Debido al poder de penetración de la radiación ionizante en la materia y la reproducibilidad al sintetizar los materiales copoliméri-

cos, la radiación es usada como un método eficaz en la ciencia de materiales poliméricos.

La síntesis de estos polímeros se hace mediante la formación de hidrogeles; estos están constituidos por redes tridimensionales de cadenas poliméricas. La estructura permite el hinchamiento en medios acuosos sin que el material se disuelva.



Los hidrogeles son polímeros hidrofílicos que mantienen su estructura de red entrecruzada, aún después de absorber grandes cantidades de agua e hincharse. Estos materiales son de gran interés por su posible uso en la recuperación de iones metálicos desde soluciones acuosas.

Actualmente la contaminación del aire, de suelos, mares, ríos, lagos y en general del medio ambiente ha originado por un lado que se empiecen a tomar medidas para su limpieza y por otra parte generar nuevos hábitos y costumbres que ayuden a mejorar la situación presente. Este problema se agrava por el crecimiento demográfico en el mundo y la rápida industrialización [1].

Estos polímeros sensibles son también llamados polímeros ambientales, por su posible uso en la recuperación de suelos y fuentes

de agua contaminadas. Estos polímeros son aplicables al problema de los metales pesados y en la actualidad se forman diversos sistemas para el tratamiento de aguas residuales. Dentro de las sales de metales pesados más encontradas en los cuerpos de agua figuran: aluminio, plata, cadmio, arsénico, cobre, fierro, mercurio, cobalto, vanadio manganeso entre otros.

Estos metales son muy tóxicos para la flora y la fauna, debido a que los metales son absorbidos por los organismos en las cadenas alimenticias, esto afecta tanto a la naturaleza como al ser humano. Los metales pesados en concentraciones elevadas (la concentración varía dependiendo del tipo de metal) pueden producir diversas intoxicaciones y otras enfermedades más graves como trastornos nerviosos digestivos o renales [2].

Es importante dar algunas soluciones a este problema ambiental, por eso se propone un nuevo tipo de hidrogel modificado, que tenga algunas propiedades físico-químicas adecuadas para el tratamiento de agua residual, reduciendo o eliminando la presencia de iones metálicos nocivos para el medio ambiente.

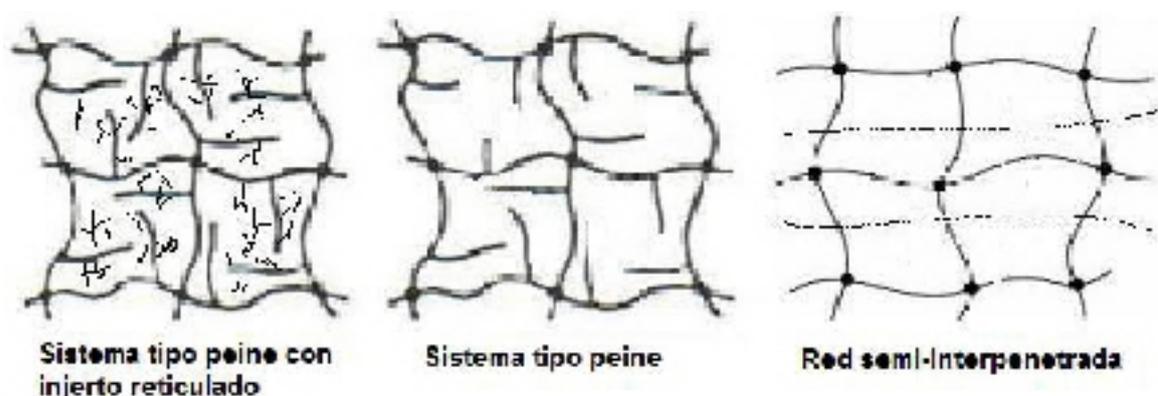
Las propiedades complejantes de estos hidrogeles están en función del agente ligante y son determinadas por una variedad de características estructurales tanto de la matriz polimérica como de la cadena principal a injertar.

Con respecto al agente entrecruzante se debe tomar en consideración, el grado de entrecruzamiento, la separación de la función ligante de la cadena principal y una estructura que permita la eficiente difusión de los iones hacia el sitio de cambio o coordinación de los iones metálicos. Los iones metálicos más estudiados por su impacto en el medio ambiente son Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+} .

Se han realizado estudios de estos materiales principalmente en la síntesis de polímeros con grupos ligandos y coordinantes. Estos hidrogeles deberán tener un gran número de grupos funcionales del agente complejante, así como un alto peso molecular, que permita la separación del ión metálico del medio acuoso.

En este trabajo se sintetiza un copolímero de injerto, para ello se usa una matriz de poli (ácido acrílico) (gel) y poli (acrilóil-L-prolina-metil ester) (PA-ProOMe) en presencia de metanol a diferentes concentraciones y dosis de radiación.

Se realizaron redes semi-interpenetradas a distintas concentraciones en metanol, además de un sistema copolimérico tipo peine de poli (ácido acrílico) y el monómero de acrilóil-L-prolina metil ester (A-ProOMe).



Se realiza un estudio de estos materiales por medio de su respuesta al pH y temperatura. Los materiales sintetizados en este trabajo se utilizan para realizar pruebas de inmovilización de iones de cobre Cu^{2+} y determinar su eficiencia en la inmovilización a diferentes pH y condiciones del porcentaje de injerto de los sistemas obtenidos. Este trabajo será determinante para el estudio de otros iones metálicos.

Capítulo 1. Objetivos.

1.1 Objetivo general.

El objetivo principal es la síntesis de dos sistemas tipo peine consistentes en el injerto del monómero y el polímero de A-ProOMe en el gel de poli (ácido acrílico) PAAc. Además de la síntesis de una red semi-interpenetrada del polímero de A-ProOMe en la red de PAAc.

Los materiales pueden ser utilizados en la inmovilización de metales pesados (contaminantes de aguas residuales). En particular se emplearán en la inmovilización del ion Cu^{2+} .

1.2 Objetivos particulares.

Se tienen los siguientes objetivos necesarios para cumplir la investigación realizada en este trabajo.

- *Realizar la síntesis del hidrogel de poli (ácido acrílico) (PAAc) mediante radiación gamma.

- *Realizar la síntesis y polimerización del monómero de acrilóil-L-prolina metil ester necesario para formar el injerto en la matriz polimérica de ácido acrílico. (Hidrogel copolimérico).

- *Caracterizar los sistemas formados.

- *Realizar la inmovilización de iones de Cu^{2+} con los sistemas copoliméricos de injerto y las redes semi-interpenetradas.

Capítulo 2. Generalidades.

2.1 Materiales poliméricos [3-7].

Los polímeros son materiales compuestos por cadenas lineales largas, las cuales tienen un gran número de unidades repetitivas de estructura idéntica. Lo anterior coincide con la definición etimológica de la palabra polímero proveniente de las raíces griegas poli, muchos y meros, parte o segmento. Así los polímeros son producidos por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas llamadas monómeros.

La unión de los monómeros se hace por medio de enlaces covalentes (principalmente), atracciones iónicas, puentes de hidrogeno y fuerzas de Van der Waals.

Hay polímeros provenientes del reino animal ó vegetal como la queratina, elastina, ácidos nucleicos ADN y ARN, polisacáridos como el almidón y la celulosa, que se modifican mediante procesos químicos como la nitrocelulosa y el poli-isopreno.

Los principales polímeros usados en la industria y en la vida cotidiana provienen de procesos de polimerización controlados por el hombre.

En la elaboración de polímeros sintéticos se usan materias primas de bajo peso molecular derivadas principalmente del petróleo para obtener nylon, polietileno, poliestireno, polipropileno y cloruro de polivinilo.

Los polímeros tienen una gran resistencia mecánica y térmica, eso hace que sean materiales muy versátiles para diferentes aplicaciones tanto industriales como científicas.

Las características tanto térmicas como mecánicas se deben a la naturaleza y ordenación del enlace covalente de las unidades monoméri-

cas. Los polímeros tienen una excelente capacidad para la deformación elástica, ellos pueden conservar sus características particulares al ser fundidos o enfriados; la gran mayoría de los plásticos tienen esta propiedad conocida como termoplástica.

Los materiales poliméricos que al calentarlos se descomponen o no tienen punto de fusión se denominan termoestables, estos materiales son insolubles en los solventes más usados, son duros y resistentes, su moldeado se hace durante el proceso de polimerización.

Los grupos funcionales, que permanecen después de una polimerización incompleta, provocan los centros reactivos requeridos para que exista el material termoestable.

Los polímeros tienen principalmente estructuras amorfas y algunas regiones cristalinas. En cuanto a los polímeros que son amorfos, no tienen un orden específico en su estructura, además son transparentes.

Por el contrario los cristalinos contienen regiones orientadas en las tres dimensiones y son opacos. Los polímeros semicristalinos poseen regiones cristalinas y amorfas.

Por otra parte se pueden formar distintas estructuras poliméricas como los homopolímeros y los copolímeros: cuando un polímero presenta en su estructura unidades de monómeros idénticas (A), se dice, que es un homopolímero:



Los materiales formados por dos o más monómeros se denominan copolímeros. Un copolímero hecho de dos especies de monómeros A y

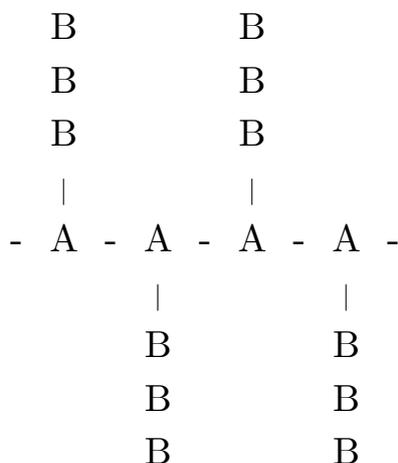
B, puede formar diferentes tipos de copolímeros. Por ejemplo: cuando el arreglo de los monómeros se va alternando, el copolímero se llama copolímero alternante:



Cuando dos o más unidades monoméricas de la misma especie se van alternando en una cadena lineal seguidas de dos o más de la otra especie monomérica se dice que el copolímero es de tipo bloque:



Un copolímero de injerto es aquel formado por una cadena principal lineal de unidades monoméricas del tipo A, a la cual se le unen o injertan cadenas monoméricas de la especie B.



Un copolímero al azar esta formado por monómeros A y B sin importar como estén ordenados en la cadena lineal:



Un copolímero de injerto se hace polimerizando a un monómero B en presencia de un polímero A, de manera que los centros iniciadores de las reacciones de la polimerización del segundo elemento estén situados todos en el polímero original. Para realizar la copolimerización de injerto, se utiliza la radiación ionizante.

2.2 Radiación [8-10]

El fenómeno de propagación de la energía ya sea en forma de partículas subatómicas o de ondas electromagnéticas por un medio material o bien en el vacío, se denomina radiación.

La radiación electromagnética consiste en la propagación de ondas electromagnéticas, por ejemplo los rayos X y los rayos UV.

La radiación corpuscular es la radiación transmitida en forma de partículas subatómicas como α , γ , β y neutrones: esta última radiación esta relacionada con la radiactividad.

La radiactividad es un fenómeno natural, que puede ser provocado experimentalmente. En este fenómeno los elementos químicos y algunas sustancias pueden emitir partículas espontáneamente por la desintegración del núcleo atómico, el cual tiende hacia una configuración atómica más estable (se verá en la sección 2.2.2 el decaimiento radiactivo del Co^{60}).

2.2.1 Radiación ionizante y no-ionizante.

Los tipos de radiación según su frecuencia de energía, se dividen en radiación ionizante y no-ionizante. La radiación ionizante se localiza en el espectro electromagnético entre los 3×10^{15} Hz hasta 10^{27} Hz.

Los principales tipos de radiación ionizante son los rayos X, α , γ , β y la radiación electromagnética (Figura 2.1). La radiación ionizante

presenta incrementos en los niveles de energía debido a sus altas frecuencias, además de ionizar a todo tipo de materiales en su camino.

Por otra parte, la radiación no-ionizante se localiza entre los 0 Hz y los 3×10^{15} Hz aproximadamente. Es una energía de alta intensidad pero de baja frecuencia por eso no produce ionización de materiales.

La radiación alfa α es un flujo de partículas cargadas positivamente, compuestas por dos protones y dos neutrones (núcleos de helio). Esta radiación es poco penetrante y muy ionizante; también las partículas emitidas pueden ser desviadas por campos eléctricos y magnéticos debido a la carga positiva.

La radiación β es un flujo de electrones emitidos por la desintegración de los neutrones en un núcleo atómico. La radiación así emitida es muy penetrante pero no es muy ionizante con respecto a las partículas alfa.

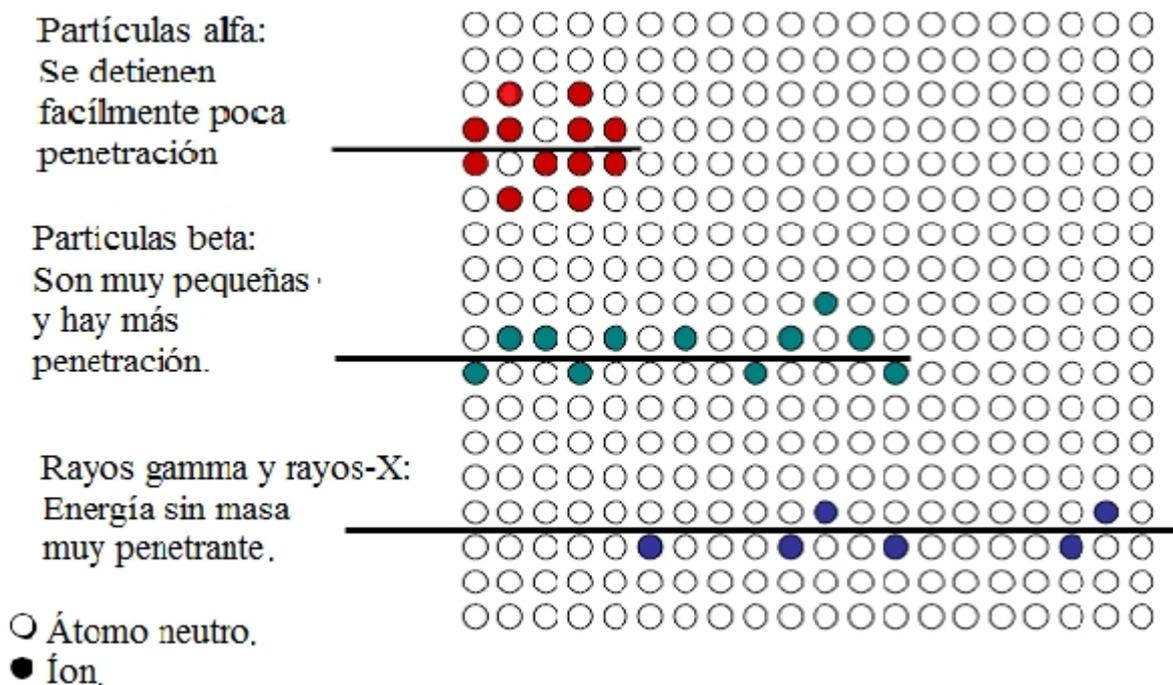


Figura 2.1. Efectos de la radiación sobre la materia.

La radiación γ es radiación electromagnética producida por las transiciones de los niveles de energía en los átomos (paquetes de energía constantes denominados fotones), dicha energía es emitida por el decaimiento de un núcleo atómico. Esta radiación es la más ionizante y penetrante, además no es afectada por los campos magnéticos ni eléctricos.

2.2.2 Fuentes de radiación γ

En el presente trabajo se utiliza una fuente de Co^{60} para polymerizar los materiales y formar los copolímeros de injerto. Si bien la radiación β es penetrante no produce la ionización necesaria en la iniciación del proceso de polymerización y es más usada en la radiación uniforme de algunas superficies poliméricas.

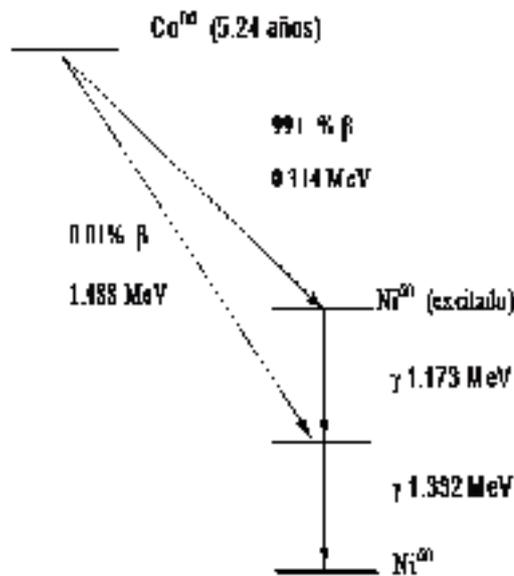


Figura 2.2 Decaimiento radiactivo del Co^{60} .

El radioisótopo Co^{60} se caracteriza por emitir energía ionizante en forma de rayos gamma y se obtiene a partir de un isótopo estable Co^{59} al ser expuesto a un flujo de neutrones.

La desintegración radiactiva de cada núcleo para el Co^{60} presenta dos líneas discretas de decaimiento con energía de fotón de 1.33 y 1.17 MeV respectivamente. La vida media del Co^{60} es de 5.3 años, el esquema de decaimiento de este radioisótopo es el siguiente (Figura 2.2):

La fuente de rayos γ usada en este trabajo se encuentra en el ICN-UNAM y cuenta con una fuente de Co^{60} (Gamma Beam 651 PT, Nordion International Inc.) (Figura 2.3).

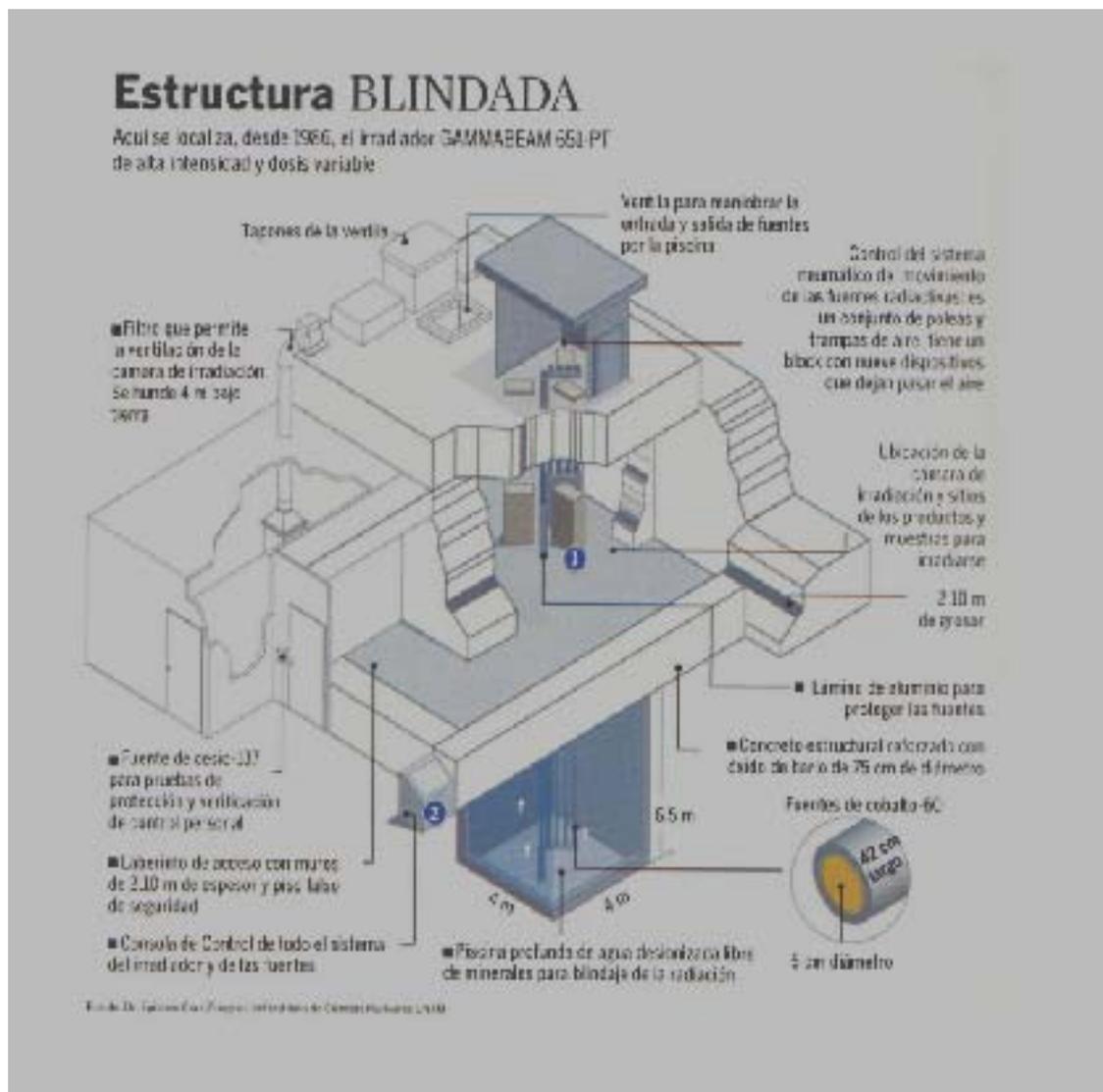


Figura 2.3. Centro de irradiación Gamma Beam 651.

2.3 Unidades de medida de la radiación.

La unidad de medida de la actividad radiactiva manejada en el sistema internacional SI es el Curie Ci, $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10}$ núcleos por segundo, que equivale a 3.7×10^{10} Bequerel Bq.

Por otra parte, el roetgen se define como la cantidad de radiación ionizante (rayos X o radiación gamma), que produce 3.33×10^{-9} C de carga en 1 cm^3 de aire a temperatura ambiente. Así el roetgen es la cantidad de radiación, que deposita una energía de 10^{-2} J de energía en 1 kg de aire.

El rad (radiation absorbed dose) es la cantidad de radiación, que deposita 10^{-2} J en 1 kg de material absorbente (un rad se define como la cantidad de radiación que pasa por un centímetro cúbico de aire (a temperatura y presión constante) y da una unidad de carga). La dosis de radiación absorbida se mide también en grays Gy, $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/Kg} = 100 \text{ rad}$.

La intensidad de radiación o bien la razón de dosis se define como la cantidad de radiación por unidad de tiempo y depende de las características de la fuente de radiación, la distancia fuente-muestra y la protección entre la fuente-muestra. La intensidad se determina por dosimetría.

2.3.1 Interacción de la radiación con la materia.

La radiación γ carece de carga eléctrica por lo que no puede ser desviada por campos eléctricos o magnéticos, esto permite que la radiación penetre grandes espesores de material, además de ionizar indirectamente a los materiales que encuentra en su trayectoria.

Al irradiar un material se arrancan electrones produciendo la ionización en los átomos circundantes, el proceso se repite hasta que la

radiación se interrumpa de alguna manera. Existen varios efectos de interacción de la radiación con la materia entre ellos el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y creación de pares.

Efecto fotoeléctrico: Este fenómeno ocurre cuando un fotón transfiere su energía a un electrón atómico de una capa interna (Figura 4). Si la energía suministrada por un rayo gamma E_γ es superior a la energía de amarre del electrón al átomo E_a , este electrón es expulsado del átomo con una energía $E_e = E_\gamma - E_a$.

Ahora si el lugar vacante es ocupado por un electrón externo, la energía sobrante se libera mediante un rayo X (fenómeno de fluorescencia) o bien mediante la expulsión de un electrón de una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía (efecto Auger).

El efecto fotoeléctrico predomina en las radiaciones ionizantes de baja energía (energías menores a 0.1 MeV) y en sustancias absorbentes con alto número atómico (Figura 2.4).

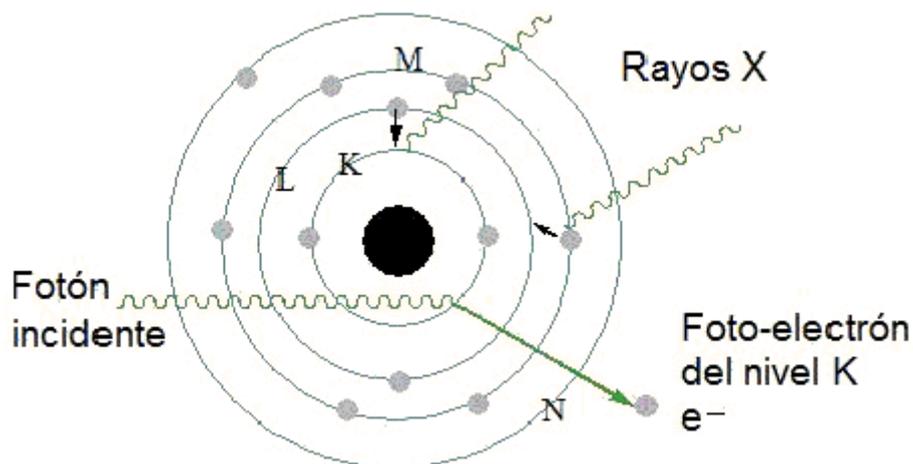


Figura 2.4. Efecto fotoeléctrico.

Efecto Compton: Ocurre cuando un rayo gamma con energía mayor al efecto fotoeléctrico E_{γ_i} incide en un átomo y no es absorbido completamente en la colisión (Figura 2.5). El resultado es un electrón

desviado de su órbita E_e y un fotón de menor energía E_γ . La energía del electrón expulsado del átomo está dada por las energías del rayo incidente y del rayo después de la colisión: $E_e = E_\gamma - E_{\gamma i}$. El rayo dispersado es absorbido conforme al efecto fotoeléctrico.

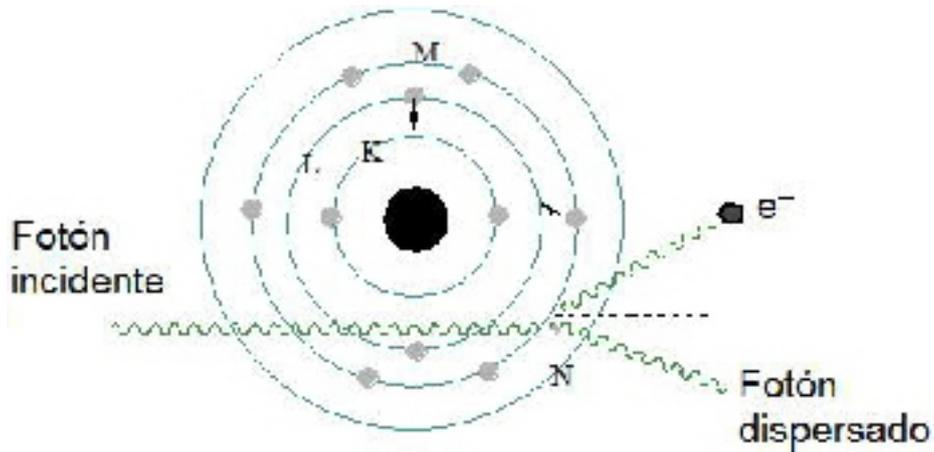


Figura 2.5. Efecto Compton.

Producción de Pares: Cuando un rayo gamma de energía superior 1.02 MeV se transforma en un par electrón-positrón debido a la interacción del fotón con el campo magnético del núcleo se dice que se producen pares (Figura 2.6).

Para que se cumplan los principios de conservación de la energía y el impulso se requiere un núcleo o un electrón para que el fenómeno de producción de pares ocurra.

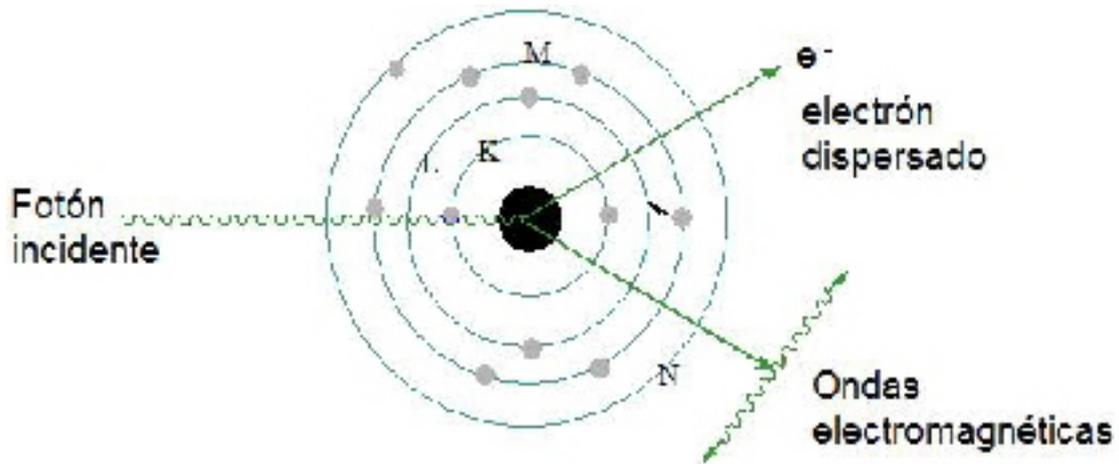


Figura 2.6. Producción de pares.

2.4 Efectos de la radiación en los polímeros [13,14].

Al viajar la radiación en el vacío se mueve de modo indefinido, mientras que al viajar por algún medio el material la absorbe. En los materiales poliméricos se puede provocar efectos tales como el entrecruzamiento de las cadenas ó bien la degradación del material y en muchos casos ambos procesos ocurren de manera simultánea.

Los trabajos de polímeros de injerto se realizan satisfactoriamente debido a la radiación ionizante, esta radiación es muy penetrante (en nuestro caso usamos una fuente de rayos gamma de Co^{60} Gamma Beam 651 PT, Nordion International Inc. Figura 2.2).

En el proceso de degradación las cadenas ó enlaces covalentes de un polímero se rompen formando nuevos enlaces (físicamente hay reticulaciones o injertos en el caso donde exista dos o más materiales).

2.4.1 Degradación y entrecruzamiento.

La degradación se produce por la exposición del material a agentes químicos o caloríficos, exposición a la luz o a la radiación, procesos mecánicos o cambios bruscos de temperatura.



Figura 2.7. Degradación y entrecruzamiento.

Generalmente las cadenas de hidrocarburos ramificados o polímeros con enlaces C-O son los que se rompen primero, dependiendo principalmente de la estabilidad y estructura de la molécula (Figura 2.7).

En el entrecruzamiento de cadenas poliméricas se forman redes tridimensionales, que provocan un aumento del peso molecular y la resistencia térmica del material. Además el material se vuelve insoluble.

2.4.2 Resistencia a la radiación.

Los efectos de la radiación dependen en gran medida de la estructura química [15,17], y por otra parte de la dosis necesaria para producir efectos significativos en los materiales. Esto puede variar, por ejemplo, en polí (tetrafluoruro de etileno), estireno y poli (amidas) se requieren de 4 a 4000 kGy o más para producir algún cambio físico-químico.

Los polímeros son afectados normalmente en dos maneras, ambas resultado en la excitación o ionización de los átomos del polímero. Los dos mecanismos son: rompimiento de cadenas y ruptura de enlaces moleculares.

Los mecanismos de alteración de los polímeros influyen en la reducción de los pesos moleculares del polímero y en el entrecruzamiento de las moléculas, formando largas redes moleculares tridimensionales.

Como resultado del rompimiento de las cadenas habrá bajos pesos moleculares y enlaces insaturados. El entrecruzamiento generalmente provoca un incremento inicial en las propiedades de resistencia a la tensión, lo cuál se ve afectado en la resistencia al impacto. Estos factores hacen, que el polímero comience a ser más quebradizo con el incremento de la dosis.

Para polímeros con cadenas de carbono-carbono se ha observado que el entrecruzamiento generalmente ocurre si los carbonos tienen

uno o más átomos de hidrógeno atacados, el rompimiento ocurre en los carbonos substituyentes.

Los polímeros contienen generalmente moléculas aromáticas que son más resistentes a la degradación causada por la radiación, los poli-estirenos con algunos grupos aromáticos pendientes y las poliamidas con grupos aromáticos en la cadena principal del polímero son relativamente resistentes a altas dosis de radiación (mayores a 400kGy).

Las propiedades mecánicas de un polímero son de las características más importantes afectadas por la irradiación. Estas propiedades incluyen: la resistencia a la tensión, el modulo elástico, el impacto a la resistencia, resistencia al corte y la elongación. Puede ocurrir que al irradiar al polímero decrezca su espesor, su cristalinidad y su densidad.

En general los tipos de efectos producidos por radiación pueden ser clasificados en: producción de impurezas, desplazamiento de átomos, ionización y grandes energías liberadas en un pequeño volumen.

2.4.3 Efectos de la radiación en la estructura.

La producción de impurezas es la transmutación de un núcleo, que puede ser radioactivo; este mecanismo es causado por neutrones a través de la fisión y activación del núcleo(captura).

Las impurezas pueden ser depositadas por la creación de hidrógenos o helios con un protón o con una partícula alfa respectivamente.

Las impurezas en un cristal constituyen imperfecciones estructurales, las cuales pueden alterar las propiedades eléctricas, magnéticas y mecánicas del material.

Los átomos de desplazamiento se caracterizan por tomar otra posición en la estructura del material, los desplazamientos de los átomos

pueden dejar vacancias (espacio dejado por el átomo) y colocarse en los sitios intersticiales (espacio hueco entre los átomos de un sólido) o causar intercambio con diferentes átomos en la estructura de la celda.

La producción de vacancias e intersticios involucra la transferencia de energía cinética de la partícula a energía potencial almacenada en la celda cristalina. Las vacancias e intersticios son móviles a una temperatura suficientemente grande facilitando la recombinación.

La ionización consiste en remover los electrones de los átomos en el material formando pares iónicos en el camino de las partículas cargadas.

La ionización es un proceso que consiste en agregar o remover electrones de átomos neutros, creando iones. La radiación ionizante tiende a incrementar los daños en el siguiente orden de la formación molecular: enlace metálico, enlace iónico y enlace covalente.

La liberación de grandes cantidades de energía en un pequeño volumen puede resultar en el aumento de la temperatura del material, esto puede ser especialmente importante en casos donde el material es un escudo contra la radiación (antirad).

Todos los tipos de radiación causan transferencia de energía, energía que es absorbida por los materiales a través del proceso de ionización. La energía absorbida por ionización aparece como calor (calentamiento térmico del material).

La reducción de las cadenas y el entrecruzamiento entre las cadenas determinan los cambios en las propiedades de los polímeros irradiados. Los cambios en las propiedades de los polímeros por medio de la radiación se encuentra en gran medida en el intervalo de aplicación de estos. Por ejemplo el policloruro de vinilo y el polietileno pueden

ser irradiados para mejorar sus propiedades como ablandamiento, alta inflamabilidad y gran resistencia a la abrasión.

Las propiedades térmicas de los polímeros resultan ser las más afectadas después de ser irradiados, en particular la resistencia a la inflamabilidad, distorsión térmica y la resistencia al calor.

2.5 Copolímeros de injerto [13,14].

Los copolímeros de injerto se forman por medio de enlaces covalentes, la unión covalente de una especie B se une covalentemente a una cadena lineal principal A, conocida como sustrato o soporte.

Un copolímero de injerto puede ser producido por una especie B o bien con una o más especies de monómeros B_1 , B_2 , B_3 , etc. Para el caso de una especie, el copolímero ocurre en una etapa y en el segundo sucede cuando se usan simultáneamente las especies de monómeros unidos por enlaces covalentes, además se requieren varias etapas para su formación.

Para realizar el copolímero de injerto existen varios métodos: químico, radiactivo, fotoquímico y por plasma.

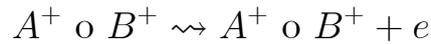
Método químico: en este método, el inicio del injerto se puede hacer por dos vías, la de radicales libres y la iónica. El inicio es la etapa más importante porque determina la manera en como se logra el injerto.

Injerto vía radicales libres: el copolímero de injerto se forma cuando el monómero reacciona con un sustrato y un iniciador, estos son los que controlan el proceso de copolimerización de injerto.

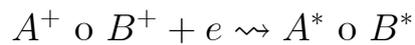
Injerto vía iónica: el copolímero de injerto se logra con iniciadores en forma de suspensión de metales alcalinos en bases de Lewis y compuestos organometálicos, que a su vez propician los centros activos del injerto.

Método por radiación: el método se realiza por vía iónica, radicales libres o bien una mezcla de ambos. El injerto depende de la difusión del monómero en el polímero y del proceso de polimerización del monómero principalmente.

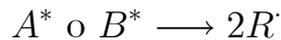
La irradiación de monómeros o polímeros da como resultado la ionización de moléculas:



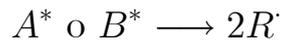
El electrón es capturado por un ión A^+ o B^+ produciendo moléculas excitadas:



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

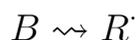


De la misma forma las moléculas pueden quedar excitadas inicialmente si la energía de irradiación es pequeña para ionizar A^{**} o B^{**} .

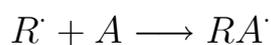


Los radicales libres formados al irradiar a los monómeros pueden ser macroradicales, que se forman en una matriz polimérica con sitios activos, este ciclo promueve el inicio del injerto:

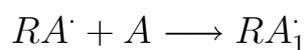
Radicales en la matriz polimérica



Inicio



Propagación



Terminación



Injerto vía radicales libres: la radiación de materiales poliméricos causa excitación de las moléculas. En este proceso se libera, mediante la fusión homolítica, radicales libres.

El método de injerto no necesita la presencia de un iniciador, sino más bien, el medio donde se realiza la reacción de injerto es lo importante.

Existen tres técnicas principales para injertar: preirradiación, preirradiación oxidativa e irradiación directa.

Preirradiación: se irradia el material polimérico (P) en el vacío ó en una atmósfera inerte, después se pone en contacto con el monómero (M) en solución sin perder el vacío ó la atmósfera inerte.

Se hace un tratamiento térmico para evitar la formación de homopolímero, fomentando así la producción de los radicales libres en el material deseado.

Preirradiación oxidativa: se hace una irradiación previa del material polimérico (P) en presencia de aire, después de la irradiación se pone al material en contacto con el monómero (M) en solución.

Se pone en calentamiento durante un tiempo de reacción de 1 a 24 h para formar radicales libres, que provienen de los peróxidos.

Los radicales inician la copolimerización entre el material polimérico y la solución del monómero. En esta técnica se puede variar la temperatura del injerto, el tiempo de reacción, la concentración del monómero y la dosis de preirradiación.

Irradiación directa: se irradia al material polimérico (P) en presencia del monómero (M) y algún disolvente. La irradiación polímero-monómero-solvente se realiza al vacío o bien en presencia de un gas inerte para formar radicales libres. El producto final será un copolímero de injerto.

Método fotoquímico: cuando una molécula absorbe luz, cambia a un estado excitado disociado en radicales libres reactivos. Estos

radicales inician el proceso de injerto. Cuando la ruptura del enlace no se lleva a cabo, después de la absorción de la luz, se debe hacer un proceso de adicción de fotosensibilizadores para fomentar la reacción química, esta adicción depende de la estructura química del material polimérico.

Método por plasma: un material polimérico sufre procesos de excitación electrónica (ionización y disociación), cuando el polímero es sometido a un plasma. Los plasmas ofrecen condiciones similares de injerto que la radiación ionizante.

Así como en la radiación ionizante los electrones acelerados tienen suficiente energía para iniciar el rompimiento de los enlaces químicos del material a estudiar, también en el plasma se produce el rompimiento de los enlaces químicos, favoreciendo el injerto.

2.6 Factores de polimerización [3, 5].

2.6.1 Efecto de la temperatura.

La temperatura influye en la velocidad de polimerización o injerto cuando esta se incrementa. Depende también del monómero, dado que a cierta temperatura, dosis y concentración el material se puede homopolimerizar.

Al incrementar la temperatura se llegará a un límite en el porcentaje de injerto hasta llegar a una temperatura óptima, en la que el copolímero o la matriz de injerto ya no se disuelven por el efecto de la temperatura.

2.6.2 Efecto de la dosis.

A dosis elevadas de radiación, la velocidad de polimerización se incrementa debido a la auto-aceleración. La auto-aceleración es causada

por un incremento en la viscosidad del sistema dependiendo del tipo de monómero, la intensidad de la radiación y de las características físico-químicas del material a irradiar.

La viscosidad puede hacer que la velocidad de terminación del proceso de polimerización se incremente. Este fenómeno de viscosidad no afecta la velocidad de propagación de la cadena (efecto gel: el monómero pasa de un estado líquido a uno viscoso).

2.6.3 Efecto de la concentración.

La concentración usada de un material depende de la técnica de injerto empleada (técnica de preirradiación o técnica de irradiación directa).

En la técnica de irradiación directa no es conveniente utilizar concentraciones de monómero superiores al 80% porque se forma homopolímero, además casi no hay material injertado.

La técnica de preirradiación oxidativa utiliza concentraciones de monómero superiores al 50% dado que a concentraciones inferiores se obtienen bajos injertos.

2.6.4 Efecto del disolvente.

En las técnicas de irradiación directa como en la de preirradiación es importante tomar en cuenta la estructura química del monómero y del disolvente. Tanto el monómero como el disolvente deben ser compatibles (deben tener parámetros de solubilidad similares). Es importante, que en las dos técnicas el solvente disuelva al monómero pero no a la matriz polimérica, ni al copolímero de injerto.

2.7 Reticulación

Las propiedades mecánicas de cadenas poliméricas largas bajo la acción de la radiación ionizante dependen tanto de la estructura química

y la movilidad de las cadenas, como de la asociación de las cadenas adyacentes, cristalinidad, las ramificaciones de la cadena, enlaces hidrógenos entre otras.

La reticulación es un arreglo intramolecular que representa enlaces químicos permanentes entre moléculas que originalmente estaban separadas.

Los entrecruzamientos pueden ocurrir de forma directa de la cadena de un polímero a otra como ocurre en los enlaces C-C. Los enlaces entre moléculas dependen de la densidad y estructura química de los enlaces individuales, movilidad molecular, morfología y la distribución de los entrecruzamientos.

Los entrecruzamientos pueden estar distribuidos de manera aleatoria excepto en algunas regiones cristalinas o estar correlacionadas (cuando un polímero A está unido a un polímero B en un punto P, existe una probabilidad por encima del promedio de que B esté unida a un polímero C en los alrededores del punto P).

La distribución de los entrecruzamientos también se debe comparar en las regiones cristalinas y en las regiones amorfas. Muchas de las propiedades físicas de los materiales poliméricos dependen de la densidad de entrecruzamiento y las ramificaciones de las cadenas.

El entrecruzamiento puede ser producido químicamente o por medio de la radiación ionizante, la cual tiene grandes ventajas: la reacción muestra una dependencia menor a la temperatura, no deja residuos químicos, puede ser inducida sobre un rango de intensidades por lo que la reacción puede ser estudiada a detalle.

Muchos de los entrecruzamientos son proporcionales a las dosis de radiación empleadas obteniendo así, una relación entre densidad de reticulación y las propiedades físicas.

2.7.1 Reticulación aleatoria.

La forma más sencilla de entrecruzamiento es aquella donde los dos radicales en moléculas adyacentes se juntan para formar un entrecruzamiento directo. El primer cambio sólo es el incremento en el peso molecular. Esto se demuestra por un pequeño incremento en la viscosidad, M_w peso molecular masa promedio medido por dispersión de luz mostrará también un gran cambio.

Un cambio más drástico ocurre cuando existe un promedio (δ) de una unidad de entrecruzamiento por cada molécula de peso molecular masa promedio M_w . En esta concentración se localiza el punto de gel, en el cual existe una incipiente red tridimensional, cuyas propiedades son inherentemente diferentes a las del polímero original.

La red es básicamente una molécula sencilla tridimensional por lo que no se puede decir que sea sólida, líquida o gaseosa. Con el incremento en la dosis de radiación o el grado de entrecruzamiento, esta red (gel) produce un incremento en la fracción del total, mientras los residuos de las moléculas solubles (sol) disminuyen rápidamente.

Existe una importante relación matemática entre la fracción soluble residual, s , y la densidad de entrecruzamiento δ . Esto puede ser expresado en términos de números de entrecruzamiento promedio (δ) por molécula de masa molecular masa promedio, o cuando este promedio sea muy grande y la fracción sol o el final de cada cadena sea casi imperceptible. Es más conveniente expresarlo en términos del peso molecular promedio entre las uniones sucesivas M_c .

2.7.2 Entrecruzamiento y degradación.

A pesar de la absorción aleatoria de energía llevada a cabo por los polímeros irradiados, existe una diferencia muy pequeña entre aquellos que reticulan y aquellos que se degradan, los cuales involucran la

ruptura selectiva de enlaces y la formación de radicales reactivos. Los procesos sol-gel, que ocurren en un polímero se estudian con la relación de Charlesby-Pinner:

$$s + \sqrt{s} = 2/\delta = 2r_g / r \quad (1)$$

La cual se aplica de manera estricta sólo a los polímeros, inicialmente con una distribución de pesos moleculares aleatoria ($M_w = 2M_n$), y para una distribución aleatoria de entrecruzamiento. Esta relación ha sido ampliamente usada, algunas veces cuando no es aplicable, en lugar de relaciones más generales para otras distribuciones iniciales.

Si el entrecruzamiento y la degradación ocurren en el mismo polímero y ambos en proporción a la dosis (pero con predominio del entrecruzamiento), la distribución rápidamente será de forma aleatoria.

2.7.3 Entrecruzamiento de polímeros en solución.

Muchos polímeros solubles en agua pueden ser reticulados por radiación, formando redes que se hinchan en agua. Al principio la cantidad de polímero hinchado aumenta con una dosis por encima de la dosis de iniciación de gel.

Una segunda característica es que a menor concentración de polímero es menor la dosis necesitada para formar una red entrecruzada. En otras palabras, mientras más lejos se mantengan las moléculas individuales, es más sencillo unirlos. La explicación es que al irradiar las moléculas, también se está irradiando las moléculas de agua y los fragmentos de ésta que se están formando ($H\cdot$, $OH\cdot$, $HO_2\cdot$) pueden atacar al polímero para producir radicales capaces de unirse entre ellos.

Una tercera característica es que por debajo de una cierta concentración (1%), no es posible formar una red, incluso a muy al-

tas dosis. Esto no se debe a que se presente alguna variación en los cambios químicos inducidos por la radiación. La explicación es que la reticulación puede ser formada por la radiación, ya sea entre las moléculas separadas, vecinas o entre dos partes de la misma molécula. Tales uniones internas tienen la misma naturaleza química que las uniones externas, pero simplemente sirven para unir partes de la misma molécula para formar una microrred.

Las uniones entre microrredes aumentan con el aumento de la dosis y como consecuencia se alejan más de otras moléculas. La formación de redes hidrofílicas en solución ha sido utilizado con propósitos médicos ya que los poros pueden ser producidos fácilmente por la dosis de radiación y actuar como una membrana selectiva.

A bajas dosis de irradiación, el polímero forma estructuras submicroscópicas y separadas con propiedades físicas fáciles de controlar por la dosis de radiación. Una última característica es que estas reacciones pueden ser modificadas por la presencia de muy pequeñas concentraciones de aditivos, los cuales pueden reaccionar con los productos de radiación del agua o del polímero.

2.8 Polímeros con respuesta a estímulos externos [15-18].

Los polímeros que experimentan cambios físicos o químicos por la acción de un agente externo se les denominan polímeros con respuesta. A este tipo de polímeros también se les conoce como polímeros estímulo-sensibles o bien polímeros ambientales sensibles.

Los estímulos químicos como el pH, factores iónicos y agentes químicos cambian la interacción entre las moléculas de las cadenas poliméricas y los solventes utilizados. En cambio los estímulos físicos como la temperatura o cambios eléctricos, magnéticos o mecánicos cambian la interacción molecular.

La variedad de materiales con respuesta permite encontrarlos en diversas formas y estados. Los materiales se comportan de distinta manera dependiendo del estímulo externo que se aplique. Entre los estímulos más comunes son temperatura, pH, iones, campos magnéticos y eléctricos, disolventes, reactantes, luz o UV y esfuerzos o deformaciones mecánicas.

Las respuestas más comunes a los estímulos anteriores son la disolución o precipitación, cambios conformacionales, ópticos y mecánicos, de fases, campos eléctricos, velocidades de reacción, permeabilidad y energías de superficie.

Los polímeros con respuesta a un estímulo pueden tener distintas formas: hidrogeles entrecruzados, hidrogeles reversibles, micelas, interfaces y soluciones conjugadas. En cuanto a las aplicaciones se utilizan para uso farmacéutico, ambiental, medicinal o bien biotecnológico.

Los hidrogeles están formados por redes tridimensionales de cadenas poliméricas. Algunas partes de estos materiales están solvatadas por moléculas de agua y otras están unidas al material por medios físico-químicos. Esta propiedad hace que los hidrogeles hinchen en medios acuosos sin disolverse.

Las dimensiones de los hidrogeles sensibles a un estímulo externo pueden ser diferentes debido a cambios hidrofóbicos e hidrofílicos de la estructura molecular de las cadenas poliméricas hinchadas.

La estructura del hidrogel reticulada contiene al componente estímulo-sensible en las cadenas del polímero, ocasionando el hinchamiento o el colapso de la estructura, esto depende del estímulo externo aplicado.

2.8.1 Polímeros sensibles a la temperatura.

La temperatura es el estímulo más usado en los sistemas poliméricos para usos ambientales. Una de las principales características de estos sistemas es la temperatura crítica de solución LCST (lower critical solution temperature).

La temperatura crítica de solución se presenta cuando existe un cambio en la fase de solución de un polímero, dependiente de su composición físico-química.

Si el polímero en solución acuosa tiene una fase homogénea por debajo de una temperatura específica dependiente de la concentración del monómero en el polímero y además hay una separación de fases por arriba de esa temperatura, entonces se dice que se presenta una LCST. Y si es una temperatura en la que ocurre el proceso inverso se llama temperatura crítica de solución superior UCST (upper critical solution temperature).

Las interacciones intramoleculares en medios acuosos pueden ocasionar el colapso de un hidrogel. Las dos interacciones más relevantes son la de los puentes de hidrógeno y las hidrofóbicas. Estas interacciones son controladas con la temperatura. Por medio de este estímulo, el hinchamiento o colapso de los hidrogeles alrededor de la temperatura crítica se ha reportado en una gran variedad de sistemas copoliméricos.

2.8.2 Polímeros sensibles al pH.

Los polímeros sensibles al pH contienen grupos funcionales ionizables que pueden aceptar o donar protones en respuesta al cambio de pH. Si el grado de ionización de los grupos ionizables en un polímero es modificado en gran medida a un valor específico de pH, entonces a este valor se le llama pK_a . Un cambio rápido en la carga neta de los

grupos injertados causa alteraciones del volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas.

Los poliácidos y polibases débiles son dos tipos conocidos de polielectrólitos sensibles al pH. Los grupos pendientes representativos para cada tipo de polielectrólito son el grupo carboxilo (poliácidos) y el grupo amina (polibases). Los polímeros sensibles al pH son diseñados con ambos dominios funcionales, es decir, una parte hidrofóbica y una hidrofílica.

Las propiedades hidrofóbicas predominan al ceder la fuerza de repulsión electrostática en el interior de la cadena polimérica, además de contar con el protonamiento de los grupos ionizables. Esto produce adición de grupos hidrofóbicos al material polimérico presentes en la solución.

El enlazamiento de los hidrógenos entre el hidrógeno en el grupo protonado y el átomo donador (oxígeno o nitrógeno) de otros grupos funcionales (grupos pendientes ionizables sin carga) produce un colapso del sistema polimérico sensible al pH.

Los poliácidos que experimentan una ionización o desionización al rededor del pH 4 al 8 y pKs entre 5 y 6 son representativos de los poliácidos débiles. Las polibases tienen grupos amina en sus cadenas, estos grupos se protonan bajo condiciones ácidas y se desprotonan bajo condiciones básicas.

2.9 Polímeros tipo peine (comb-like polymers) [19].

Las macromoléculas con estructura tipo peine (comb-like) son polímeros lineales. Un ejemplo de ellas son las cadenas laterales de compuestos n-alifáticos en cada unidad monomérica. Algunas de las propiedades específicas de estos materiales permite clasificarlos en

polímeros ramificados particulares que difieren en su comportamiento de los polímeros lineales.

La estructura de las moléculas tipo peine tiene un cierto patrón de orden entre sus elementos debido a dos tipos de unidades estructurales: la cadena lateral y principal. La combinación de interacción entre las cadenas laterales de un polímero tipo peine facilita la introducción de otras unidades por medio de una copolimerización sin afectar la estructura cristalina del material.

Los polímeros tipo peine se ordenan no sólo en relación con sus propias moléculas, también en relación con las moléculas de bajo peso molecular. Aquí los radicales hidrocarburo forman las estructuras del medio.

La asociación de las moléculas de los polímeros tipo peine tanto a niveles intramoleculares como intermoleculares muestra que pueden ser usados como agentes activos en la formación de diversas estructuras.

La estructura de estos materiales ramificados combina movilidad de la cadena lateral con un arreglo estructural particular. Este arreglo sugiere sistemas auto-organizados formadores de estructuras tanto de sus propias moléculas como de compuestos de bajo peso molecular.

2.10 Técnicas de caracterización.

2.10.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR) [20, 21].

La espectroscopía de infrarrojo es de tipo vibracional, es decir, se analizan las vibraciones moleculares debidas a la absorción de la radiación de infrarrojo.

Esta técnica se limita en gran parte a especies moleculares que tienen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vi-

bracionales y rotacionales. Para que una molécula absorba radiación infrarroja es necesario que el cambio del momento dipolar como consecuencia del movimiento rotacional o vibracional sea neto.

Se considera a la radiación de infrarrojo entre las longitudes de onda 10^{-3} m hasta $7.8 \cdot 10^{-7}$ m. Con esta microscopía se estudia la interacción de la radiación con la materia, siendo útil para determinar estructuras moleculares (grupos funcionales) tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos.

2.10.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) [22].

Los cambios térmicos relacionados con los cambios físicos o químicos de una sustancia al variar la temperatura a velocidad constante determinan el funcionamiento de esta técnica.

El registro del historial de calentamiento es función del tiempo. Durante este tiempo se mide la diferencia de energía que es necesario suministrar a la muestra y a la referencia para mantenerlas a la misma temperatura (Figura 2.8).

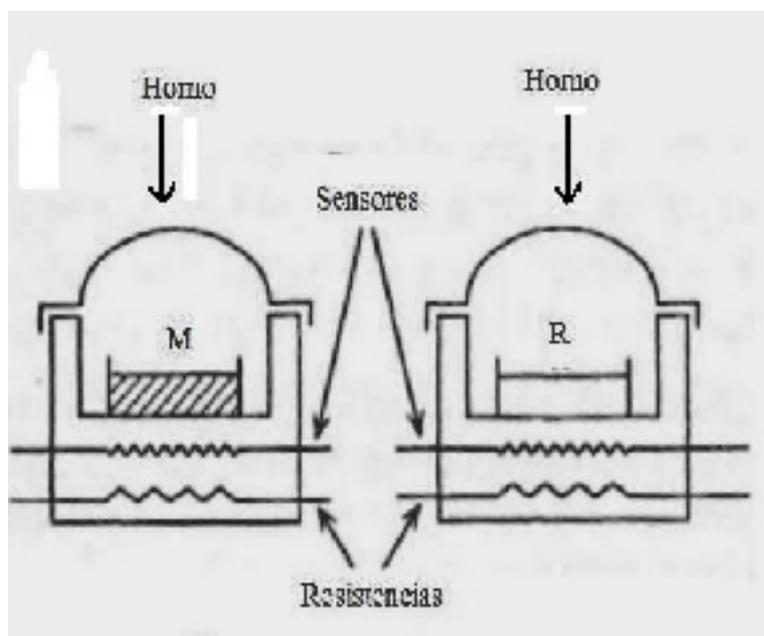


Figura 2.8. Equipo de DSC.

La energía térmica suministrada tanto al material como al patrón es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en la transición por el material.

El equipo de medición esta formado por dos platillos de calentamiento que están al vacío; en uno se coloca la muestra y en otro la referencia. El equipo mide la diferencia de calor que hay que suministrar a la muestra para que tenga la misma temperatura que la referencia. La cantidad de muestra empleada va de 1 a 10 mg y pueden ser sólidas o líquidas.

Los resultados obtenidos con esta técnica pueden dar toda una caracterización térmica de un material apoyándose en la técnica de análisis termogavimétrico (TGA).

Algunas propiedades que se pueden medir con la técnica son, temperatura de fusión, transición vítrea, descomposición y cristalización, así como calores específicos, energías de activación y entropías de transición.

2.10.3 Análisis termogavimétrico (TGA) [23].

El análisis termogavimétrico consiste en el monitoreo de la pérdida de peso de la muestra en función del tiempo o de la temperatura. Esta técnica se usa para caracterizar principalmente la descomposición y estabilidad térmica de un material, además de procesos cinéticos debidos a cambios físico-químicos durante el monitoreo.

Los elementos principales de un TGA son la microbalanza, un horno, programador de temperatura y un instrumento que registre los datos de los dispositivos. La muestra utilizada va desde 1 a 10 mg.

2.10.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, formando una imagen microscópica de la superficie de algún material, obteniendo morfologías específicas. La técnica consiste en incidir un haz de electrones hacia la muestra.

La interacción de los electrones con la muestra produce electrones retrodispersados de alta energía, electrones secundarios, absorción de electrones, que se pueden medir como una corriente, rayos X y luz visible. Para el caso de los materiales poliméricos, que en su mayoría son materiales aislantes, es necesario cubrir a las muestras con una capa conductora para mejorar la resolución de las imágenes formadas.

2.10.5 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV) [24, 25].

La espectroscopía ultravioleta-visible consiste en la absorción de la radiación ultravioleta-visible (190 a 800nm) por la materia. Esta absorción de la radiación UV causa el salto de un electrón de un estado basal a un estado excitado, librándose el exceso de energía en forma de calor.

El equipo de espectroscopía esta compuesto por una lámpara de deuterio que emite radiación electromagnética en la región ultravioleta del espectro, lámpara de tungsteno que emite en la región del visible, un monocromador y un detector. El espectrofotómetro mide la absorbancia de los espectros de luz ultravioleta y el visible.

La espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta o bien 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 luz visible o

UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor).

Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Se usa la absorbancia (A) para medir la concentración de una sustancia, porque esta relacionada linealmente con la concentración de la sustancia absorbente. Este comportamiento se explica con la Ley de Beer-Lambert:

$$A = eLC, \quad (2)$$

donde: e es el coeficiente de absorvitudad molar de la sustancia, L es el camino óptico del haz y C es la concentración del material.

2.11 Propiedades del ácido acrílico (AAc) y la acrilóil-L-prolina metil ester (A-ProOMe) [17, 26-30].

2.11.1 Ácido acrílico (AAc).

El ácido acrílico es un compuesto soluble en agua. La molécula de ácido acrílico contiene un doble enlace carbono-carbono y una unión doble carbono-oxígeno, lo cual permite la hidrogenación, hidroxilación y degradación en el grupo carbonilo.

Los grupos carboxilos son capaces de establecer una mayor cantidad de interacciones del tipo puente de hidrogeno. En el doble enlace carbono-carbono puede haber adición electrofílica de ácidos y halógenos. Su peso molecular y densidad es 72 g/mol y 1.05 g/ml.

Este material (AAc) constituye la base o matriz sobre la cual se injertan otros materiales poliméricos. En la polimerización del monómero

AAc el pH tiene un marcado efecto en la velocidad de polimerización, presentando velocidades más altas a pH bajos (1, 2, 3).

La polimerización del AAc tiene a disminuir mientras aumenta el pH. El AAc es altamente sensible al medio de polimerización, siendo altamente reactivo en soluciones con enlaces de hidrógeno como el agua y disminuyendo notablemente en compuestos no polares (Figura 2.9).

El poli (ácido acrílico) (PAAc) es un polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) reportada en $106\text{ }^\circ\text{C}$. El pH crítico de este polímero esta reportado entre 5 y 6 unidades. Su formula molecular es $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$.

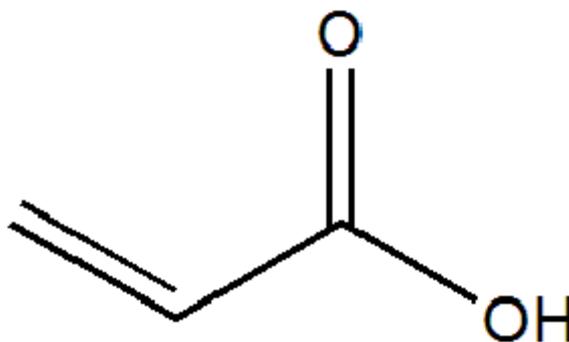


Figura 2.9. Estructura del ácido acrílico.

2.11.2 Acriloíl-L-prolina metil ester (A-ProOMe).

El compuesto L-prolina está involucrado en la producción de colágeno, formación de proteínas, reparación y mantenimiento de músculos y huesos. El compuesto es un aminoácido no esencial (su amina en α es secundaria).

El material monomérico acrilóíl-L-prolina metil ester (Figura 2.10) es un monómero soluble en agua, si embargo el polímero del monómero de acrilóíl -L-prolina metil ester no es soluble fácilmente en agua por encima de la temperatura crítica de solución de 14°C .

El monómero tiene un peso molecular de 183 g/mol y su fórmula molecular es $C_9H_{13}O_3N$. La propiedad más importante de estos materiales es la transición inversa de fase del volumen en soluciones acuosas, semejante a la transición de colapso del volumen del material a temperaturas por encima de los $14^{\circ}C$. Esta transición ocurre en polímeros que tienen aminoácidos en sus cadenas.

La transición de fase del volumen es similar a la transición de colapso de las cadenas constituyentes (se contraen en vez de extenderse). El encogimiento térmico es causado por un balance crítico de los grupos hidrofílicos ($C=O$) e hidrofóbicos (grupo amina) en las cadenas del material.

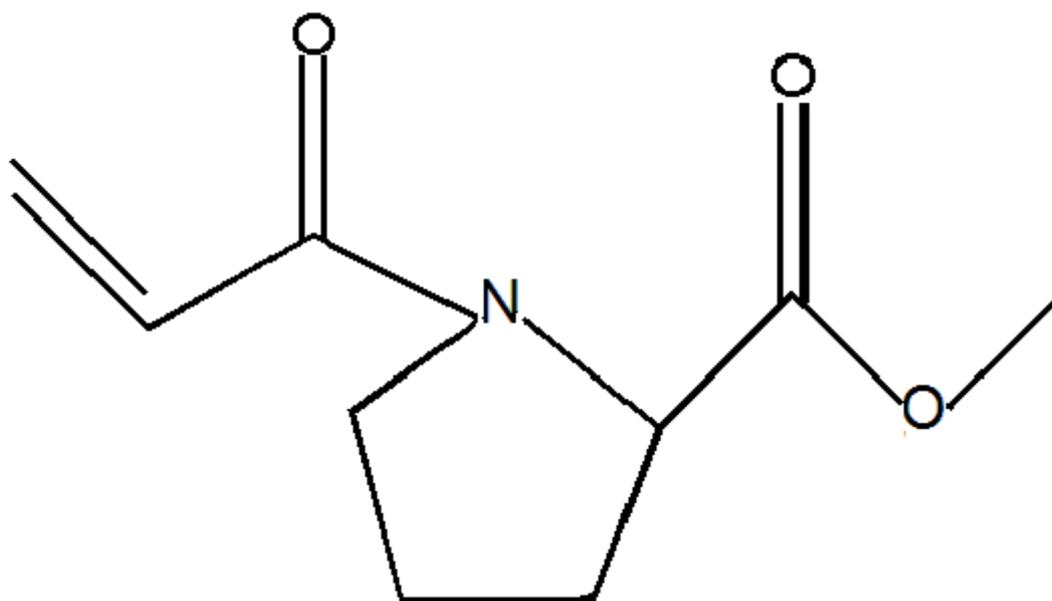


Figura 2.10. Estructura del monómero Acrilóil-L-prolina metil ester

2.12 Redes semi-interpenetradas [31-32].

El termino "redes interpenetradas de polímeros" fue propuesto hace más de 50 años. Dichas materiales son una combinación de dos o más polímeros en forma de red y son sintetizados en yuxtaposición formando una gran variedad de polímeros.

La IPNs pueden ser clasificadas según el método de síntesis en secuenciales, simultaneas, elastoméricas o de látex-IPNs. Durante la síntesis de las redes interpenetradas ocurren algunos eventos importantes.

Existe un incremento en el porcentaje de entrecruzamiento de los polímeros empleados, limitando la separación de fase y reduciendo el tamaño de dominio entre los polímeros. La polimerización va acompañada simultáneamente por una separación de fase y generalmente el producto final es un material termofijo.

2.13 Propiedades del ion Cu^{2+} .

El cobre (Cu^{2+}) es elemento muy abundante presente en agua residual y es uno de los metales pesados nocivos para la salud humana. Si el cobre es excesivamente ingerido por el ser humano, este puede causar vomito, calambres, convulsiones y en otros casos hasta la muerte.

El cobre también afecta a las plantas porque está presente en el proceso de la fotosíntesis. El 70% del cobre de una planta está en la clorofila. Por otro lado en la alimentación animal la falta de este elemento puede causar anemia, diarrea y distorsiones nerviosas [33].

Además el cobre afecta a las enzimas, las cuales dependen de los sulfidrilos y grupos amina [34], estos grupos son altamente inhibidos por el ion Cu^{2+} . El ion Cu^{2+} tiene alta afinidad por los elementos nitrógeno N y el silicio S considerados como agentes ligantes [35]. Las enzimas son importantes en diversos procesos biológicos.

El cobre tiene estados de oxidación bajos, pero el más común es el +2. La coloración azul del Cu^{2+} se debe a la formación del ión $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. El Cobre divalente, Cu^{2+} , se liga fuertemente con los ácidos húmicos, aminoácidos y fúlvicos, formando complejos con la materia orgánica.

El complejo del ión cobre, que se encuentra en aguas residuales es el cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), el número de coordinación del cobre bivalente es 4. En soluciones acuosas, el ion Cu^{2+} es absorbido más rápidamente que el cobre inmovilizado.

2.14 Inmovilización de metales pesados [36].

La inmovilización de metales es actualmente un problema ambiental serio, debido a la toxicidad de elementos como Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} entre otros. Hay técnicas de tratamiento químico, ultrafiltración o técnicas mixtas para la inmovilización de los iones metálicos. Sin embargo no se logra resolver el problema por completo.

Los polímeros que tienen los grupos funcionales apropiados son utilizados en la recuperación de iones metálicos en medios acuosos. El uso de estos materiales en el cuidado del medio ambiente, será importante en los años posteriores. Se han desarrollado diferentes técnicas para remover metales pesados desde soluciones acuosas o bien agua contaminada, como la precipitación química, intercambio iónico, extracción mediante resinas, cementación, electrodiálisis y bioabsorción [37-39].

Se ha usado diversos materiales para la inmovilización de metales pesados, otros tantos se usan como membranas para la filtración de los iones metálicos y películas delgadas. Entre los materiales para inmovilización se ha usado una resina denominada D401 de la compañía China The Suging Group, inmovilizando Zn [40].

Partículas de silica SiO_2 usadas para remover óxidos metálicos como el hierro o el aluminio en ciertas condiciones de pH y temperatura usando una técnica adicional de electro-coagulación [41]. Se ha utilizado biomateriales en forma de películas híbridas de quitosan/ TiO_2 para remover iones de plomo [42].

Sin embargo las diversas técnicas empleadas para resolver el problema de la contaminación de los metales pesados, suelen ser caras y algunas veces poco efectivas.

Los primeros estudios de interacción de polímeros con iones metálicos, se han realizado con resinas de intercambio iónico. Una de las aplicaciones frecuentemente empleada, es el uso de los agentes quelatantes (los compuestos que quelatan son OH, N y S). Muchos de estos agentes quelatantes están incluidos en la estructura de polímeros o copolímeros sintetizados en forma de hidrogeles.

Estos hidrogeles presentan grupos funcionales que forman enlaces de coordinación con metales pesados. Algunos agentes quelatantes son aminoácidos que tienen la capacidad de atrapar en su moléculas a los iones de minerales y metales bivalentes.

Los materiales bivalentes tienen electrones conocidos como de valencia. Estos electrones forman enlaces. El enlace ocurre por intercambio de electrones o por compartición de pares de electrones entre átomos y el número de enlaces dependerá del número de electrones de valencia.

Las moléculas o iones que rodean al ión metálico en un material complejo se conocen como agentes acomplejantes o ligandos. Los ligandos tienen al menos un par de electrones de valencia no compartidos. En cambio los iones metálicos tienen orbitales de valencia vacíos.

Por otra parte el número de coordinación corresponde al número de sitios de ligando que pueden formar uniones de coordinación, un ligando con dos sitios se denomina bidentado.

La formación de un quelato se expresa por una reacción de equilibrio que puede ser escrita como:



donde:

M: Metal

L: Ligando

ML: Quelato metálico.

La reacción anterior es reversible, indica que la separación del quelato y el metal por precipitación o cualquier otro medio la desplazará a la izquierda y la inmovilización del metal por el quelato la desplazará a la derecha. La formación de quelatos metálicos y su eficiencia se expresa por la constante de estabilidad K. Esta constante relaciona al ión metálico quelatado y el ión metálico libre:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (4)$$

es decir,

$$\log K = \frac{\log \text{Metal quelatado}}{\log \text{Metal libre}}. \quad (5)$$

Materiales como el EDTA (ácido etileno diamina tetraácético) y el ácido acético o cítrico presentan constantes de estabilidad K para el ión Cu^{2+} de 18.7, 4.35 y 2.16.

El EDTA es el ligando más importante que puede formar complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica. Esta sustancia coordina a metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amina lo que lo convierte en un hexadentado (Figura 2.11).

Esta sustancia se usará para elaborar las curvas de calibración en la inmovilización del cobre y la cuantificación del material inmovilizado por nuestros copolímeros de injerto.

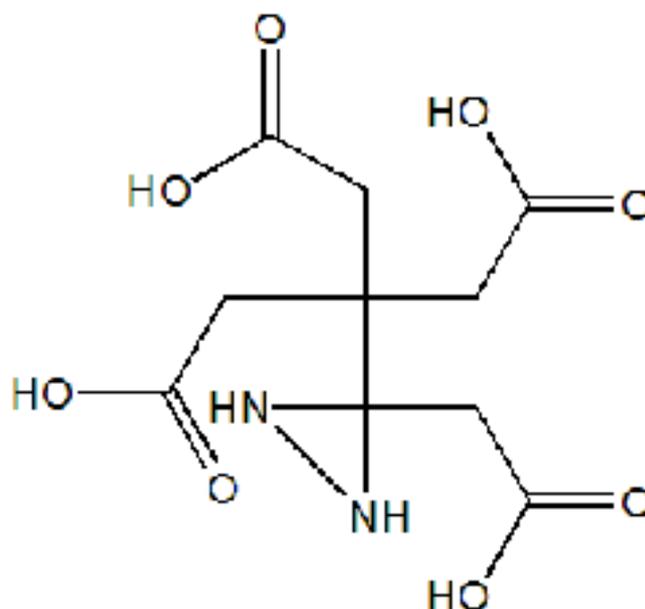


Figura 2.11. Estructura del EDTA.

En general los quelatos no se forman o no son muy estables en condiciones de pH muy bajos (2-3) o muy altos (10-12). En el caso del cobre el material precipita a pH mayores que 5.3.

En este trabajo se sintetizó varios hidrogeles de PAAc-g-A-ProOMe, PAAc-g-PA-ProOMe y redes semi-interpenetradas, las cuales tiene una estructura tetraédrica capaz de retener iones metálicos (Figura 2.12).

Se utiliza este sistema copolimérico, así como la técnica de titulación espectro-fotométrica por medio de radiación UV-Vis para cuantificar la concentración de Cu^{2+} inmovilizado.

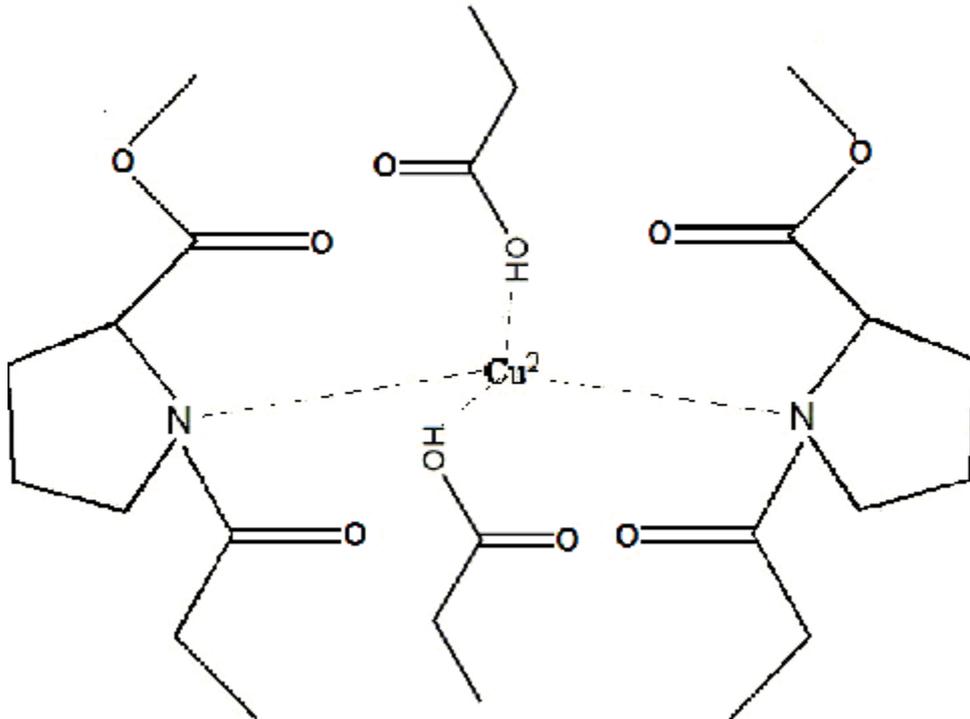


Figura 2.12. Estructura de la inmovilización del material de injerto.

Con esta técnica espectroscópica se mide la cantidad de luz absorbida por una muestra de cobre en medio acuoso. La cantidad de cobre inicial y final dará la concentración inmovilizada por el copolímero de injerto.

Capítulo 3. Desarrollo experimental.

3.1 Materiales.

3.1.1 Ácido acrílico (AAc) [43].

El ácido acrílico (AAc) es proporcionado por Aldrich Chemical Company Inc. Milwaukee USA. El AAc se purifica mediante destilación al vacío a una $T \leq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.1), para eliminar los inhibidores que controlan el proceso de homopolimerización y evitar una posible contaminación durante el proceso de injerto. Se realizó el siguiente proceso para la destilación del monómero.

- 1.- Se utiliza el siguiente equipo de destilación:

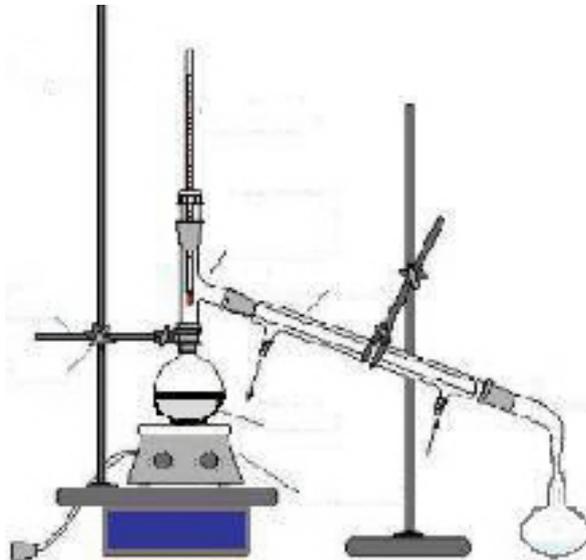


Figura 3.1. Diagrama típico de destilación.

- 2.- Se enfría el AAc con nitrógeno líquido durante 10 minutos aproximadamente colocando antes un agitador magnético.
- 3.- El nitrógeno líquido es retirado y substituido por agua caliente, logrando que el AAc se descongele lentamente.
- 4.- Durante la destilación aparece un líquido opaco que es denominado cabeza de destilación.

5.- Cuando aparece un líquido transparente se sustituye el matraz de bola por otro obteniéndose el cuerpo de destilación y finalmente se coloca otro matraz para colectar "la cola de destilación", la cual es puesta con la cabeza para su posterior destilación.

6.- Y finalmente el ácido acrílico se coloca en un frasco de ámbar para evitar la homopolimerización por vía térmica o luminosa.

3.1.2 Acriloíl-L-prolina metil ester (A-ProOMe) [17, 26-29 y 44, 45].

En las síntesis del monómero acrilóil-L-prolina metil ester se utiliza las siguientes sustancias proporcionadas por Aldrich Chemical Company Inc. Milwaukee USA:

- 1.- Metanol.
- 2.- L-prolina metil ester hidroclicorada.
- 3.- Cloruro de acrilóilo.
- 4.- Cloroformo.
- 5.- Trietilamina.
- 6.- Acetato de etilo.

El monómero de cloruro de acrilóilo fue purificado mediante una destilación a presión reducida. Los disolventes cloroformo y trietilamina fueron destilados por destilación simple.

En la síntesis del monómero A-ProOMe se mezclan 100 ml de cloroformo con 20 gr de L-prolina metil ester hidroclicorada, agregándose a la mezcla 37 ml de trietilamina. Este sistema debe permanecer a -10°C . Se disuelven 11.66 ml de cloruro de acrilóilo en 48 ml de cloroformo.

La solución de cloroformo y cloruro de acrilóilo es vertida en la mezcla de A-ProOMe hidroclorada lentamente hasta incorporar toda la solución (Figura 3.2). El sistema final debe ser agitado severamente a una temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora.

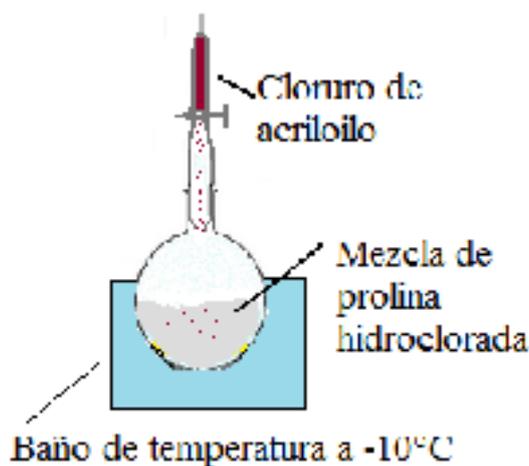


Figura 3.2. Adición del cloruro de acrilóilo.

Después se lleva al sistema a una temperatura de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agita por tres horas más. El producto final se precipita agregando acetato de etilo y se filtra para remover los cristales de trietilamina formados durante la reacción química.

El producto obtenido de la filtración se lava tres veces con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio. Se seca el aceite obtenido con sulfato de sodio anhidro y finalmente es destilado.

3.1.3 Preparación del hidrogel de ácido acrílico [46].

Para la síntesis del poli (ácido acrílico) (PAAc) se utiliza el método de radiación directa. Este polímero es la matriz donde se realizan los injertos de acrilóil-L-prolina metil ester (A-ProOMe) y poli (acrilóil-L-prolina metil ester) (PA-ProOMe). El sistema copolimérico PAAc-

g-PA-ProOMe es sintetizado también por el método de irradiación directo.

En la síntesis del polímero de ácido acrílico se ha encontrado la concentración óptima (1:1). Con esta concentración se obtiene una mayor producción de radicales libres, a diferencia de otros solventes como el tetrahidrofurano (THF) y la acetona. El procedimiento para la síntesis del hidrogel es el siguiente:

1.- Se prepara una solución de 1:1 de ácido acrílico ya destilado y agua bidestilada. Se elaboran ampollitas de vidrio pyrex de aproximadamente 30 cm de largo y 7 mm de diámetro.

2.- Se vierte en las ampollitas de 3 a 5 ml de la solución de agua-ácido acrílico. A esta solución se le inyecta argón durante 25 minutos para eliminar el oxígeno que pudiera reaccionar durante la radiación (se evita la formación de peróxidos).

3.- Las ampollitas se cierran durante la inyección del argón y se irradian con una fuente de Co^{60} en el centro de irradiación Gamma beam 651-PT. Las condiciones óptimas de radiación son 10 kGy para una razón de dosis 8.9 kGy/h.

4.- El gel obtenido se saca de la ampollita y se pone a lavar en pequeños pedazos de 1 cm de longitud, para eliminar los posibles subproductos que se pudieran formar durante la irradiación.

5.- Los trozos de gel lavados se secan en una estufa de vacío y finalmente son pesados para obtener el porcentaje de reticulación del PAAc.

Durante la radiación del ácido acrílico ocurre la siguiente reacción (Figura 3.3):

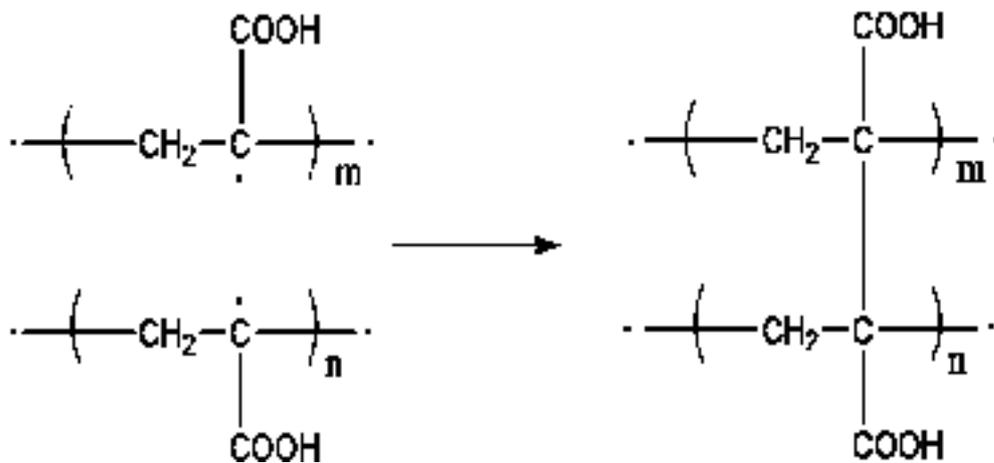
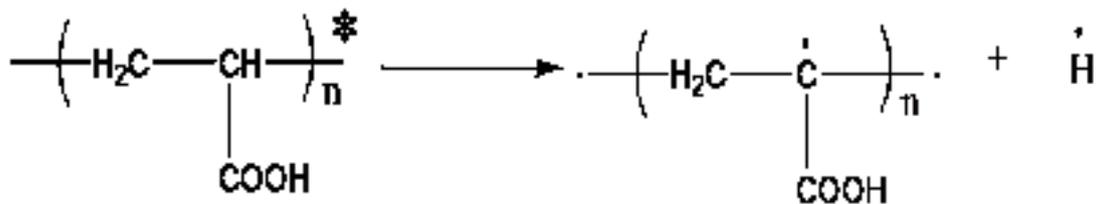


Figura 3.3. Síntesis del gel de PAAc.

3.1.4 Preparación del poli (A-ProOMe) [17].

El monómero de A-ProOMe se polimeriza con una fuente de cobalto 60 a la dosis de 30 kGy con razón de dosis 4.2 kGy/h a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón. El polímero obtenido fue precipitado en agua a una temperatura de 50 °C después de ser disuelto en metanol. Los productos se usan para la formación de un sistema copolimérico.

3.1.5 Injerto de A-ProOMe sobre el gel de PAAc.

La síntesis del copolímero de injerto PAAc_{gel-g}-A-ProOMe se realiza usando el gel de poli (ácido acrílico) sintetizado anteriormente y el monómero acrilóil-L-prolina metil ester (A-ProOMe). Se realiza una

solución del monómero de A-ProOMe en metanol al 10%. Se coloca un trozo ya pesado de hidrogel de PAAC en una ampolleta con muesca y se procede a verter una cantidad conocida de la solución de A-ProOMe/Metanol (5 a 8 ml) (Figura 3.4).

Se hace la desgasificación para evitar la formación de peróxidos inyectando gas argón y finalmente la ampolleta es sellada.

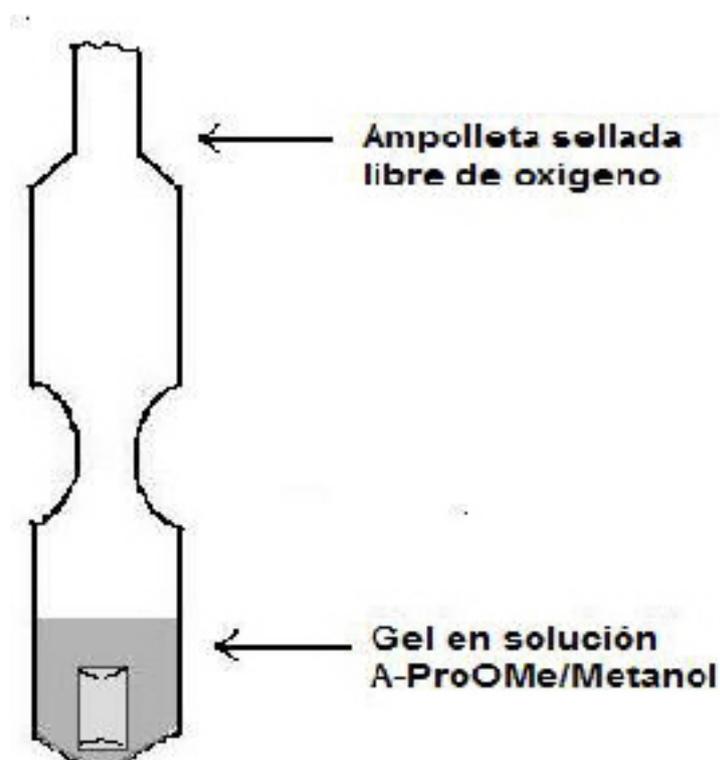


Figura 3.4. Preparación de ampolleta para inyectos. Ampolletas con muesca.

Se deja al gel en la solución de metanol y A-ProOMe durante 24 h en un baño a temperatura de 10°C . Una vez alcanzado el hinchamiento límite del gel de PAAC en metanol (24 h), se invierte la posición de la ampolleta y se procede a irradiar a diferentes dosis: 2, 4, 6, 8 y 10 kGy (Figura 3.5).

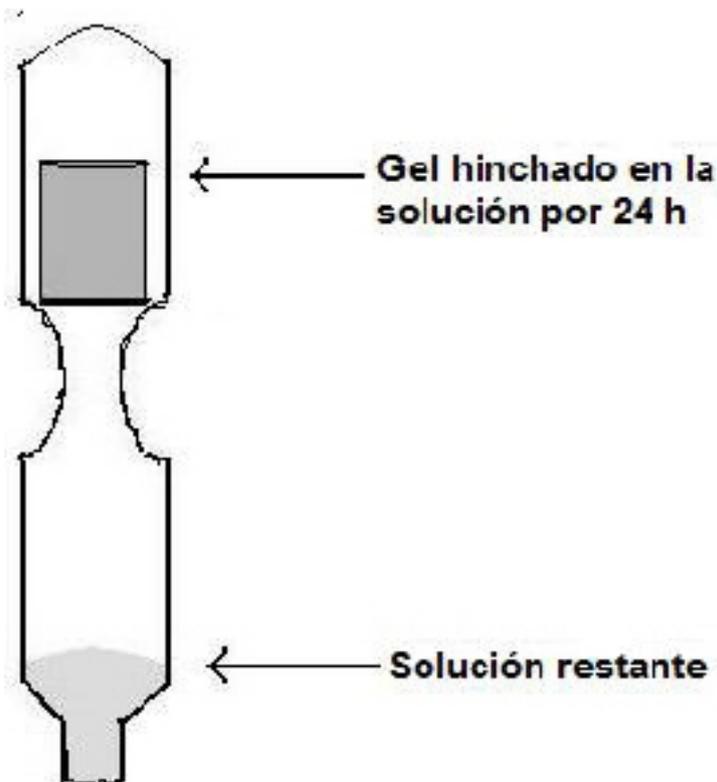


Figura 3.5. Ampolleta para irradiar con muesca. Gel hinchado por 24 h.

Al irradiar se consigue injertar al monómero de A-ProOMe en la matriz de PAAc obteniéndose diferentes porcentajes de injerto dependiendo de la dosis empleada.

Al concluir los tiempos de irradiación, las muestras de gel ya injertado con A-ProOMe se retiran del vidrio y son lavadas durante 24 h en metanol para retirar los subproductos formados en la irradiación.

El copolímero de injerto es secado en una estufa de vacío hasta eliminar la humedad. Ya secos los geles permiten calcular el porcentaje de injerto en función del peso y la dosis de irradiación mediante la expresión:

$$\% \text{ injerto} = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100. \quad (1)$$

Donde:

W_i = Peso del hidrogel injertado libre de humedad.

W_0 = Peso del hidrogel de PAAc seco.

Al copolímero de injerto se le determina el pH crítico, el hinchamiento límite, el valor de la temperatura crítica de solución (LCST), la reversibilidad al pH, se realizan las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de infrarrojo.

Estos cálculos proporcionan información sobre la morfología, la reacción al cambio de pH y temperatura.

3.1.6 Esquema de injerto del monómero de A-ProOMe en el gel PAAC (Figura 3.6).

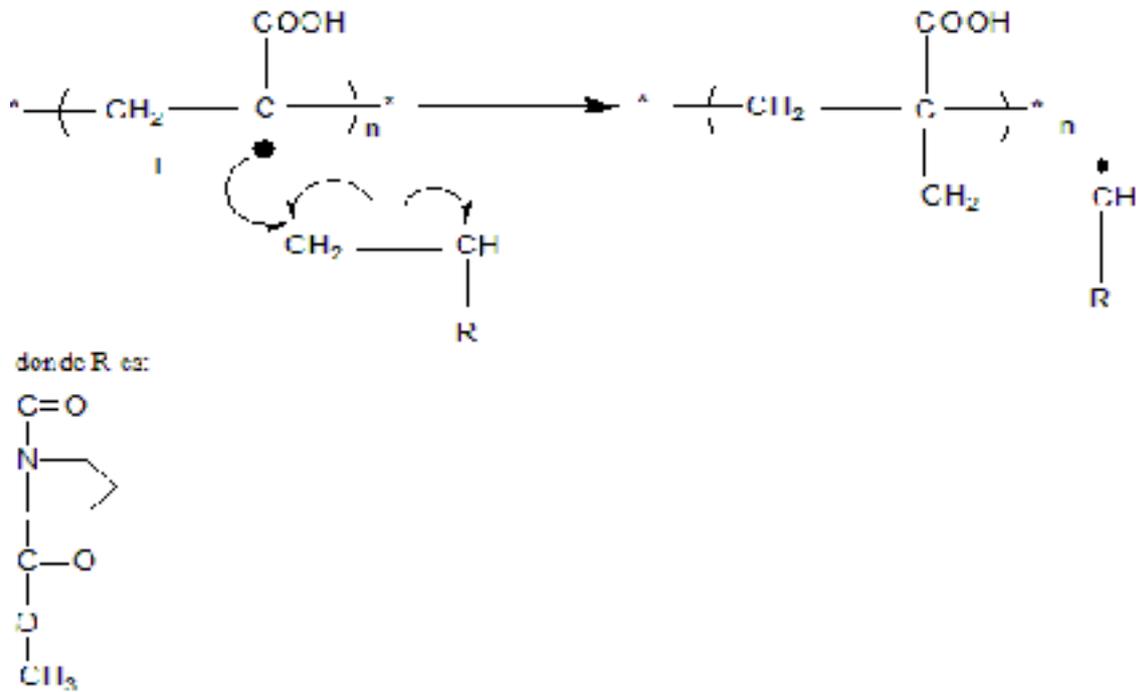


Figura 3.6 a. Iniciación.

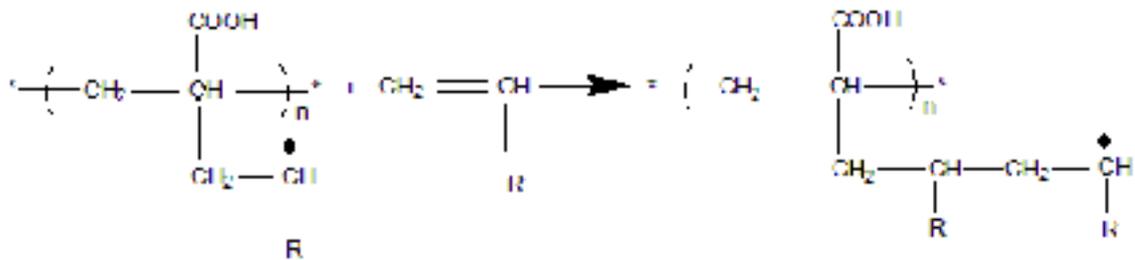


Figura 3.6 b. Propagación.

La reacción de terminación puede darse por una recombinación de macrorradicales o por una terminación por desproporción.

3.1.7 Injerto de PA-ProOMe sobre el gel de PAAc.

En la síntesis del copolímero de injerto se utiliza el gel de PAAc como matriz y al polímero PA-ProOMe como agente de injerto. Se hace una solución de PA-ProOMe en metanol al 20%. Se coloca un trozo ya pesado de hidrogel de PAAc en una ampollita con muesca y se procede a verter una cantidad conocida de la solución de PA-ProOMe (5 a 8 ml) (Figura 3.4).

Se realiza el mismo paso de desgasificación y sellado para evitar la formación de peróxidos inyectando gas argón.

Se deja al gel en la solución de metanol y PA-ProOMe durante 24 h en un baño a temperatura de $10^{\circ}C$. Una vez alcanzado el hinchamiento límite del gel de PAAc en metanol (24 h), se invierte la posición de la ampollita y se procede a irradiar a diferentes dosis: 2, 4, 6, 8 y 10 kGy (Figura 3.5).

Al irradiar se consigue injertar al polímero de PA-ProOMe en la matriz de PAAc obteniéndose diferentes porcentajes de injerto dependiendo de la dosis empleada.

Al concluir los tiempos de irradiación, las muestras de gel ya injertado con PA-ProOMe se retiran del vidrio y son lavadas durante 24 h en metanol para retirar los subproductos formados en la irradiación.

El copolímero de injerto es secado en una estufa de vacío hasta eliminar la humedad. Se calcula el porcentaje de injerto por la expresión (1).

A este copolímero de injerto también se le determina el pH crítico, el hinchamiento límite, el valor de la temperatura crítica de solución (LCST), la reversibilidad al pH.

Se realiza el análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

3.2 Determinación de las propiedades de los materiales.

3.2.1 Hinchamiento límite del PAAc.

El hinchamiento límite del hidrogel de PAAc se define en función del tiempo que tarda el copolímero en absorber la mayor cantidad de agua dentro de su estructura.

La prueba consiste en colocar un pedazo del gel pesado tanto en metanol como en agua. A este gel se le mide el peso para diferentes tiempos hasta que el peso del hidrogel ya no cambie. Cuando el gel ya no puede seguir absorbiendo agua o metanol es retirado y secado.

La expresión para calcular el hinchamiento de la muestra es:

$$\% \text{ hinchamiento} = \frac{W_f - W_0}{W_0} \times 100. \quad (2)$$

Donde:

W_f = Peso del hidrogel hinchado.

W_0 = Peso del hidrogel de PAAc seco.

3.2.2 pH crítico del gel de poli (ácido acrílico).

Con los geles de PAAc se estudia el comportamiento del material al someterlo a diferentes pH. Se utiliza la variación del pH en diferentes soluciones para realizar esta prueba y posteriormente se colocan los materiales correspondientes. La preparación de este análisis se describe a continuación.

1.- Se prepara un litro de solución de fosfato de sodio (Na_2HPO_4) 0.2M y un litro de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 0.1M.

2.- Usando las soluciones anteriores y la Tabla 1 se realizan las mezclas correspondientes para obtener las soluciones amortiguadoras, que se emplearan en la caracterización de los sistemas copoliméricos:

Tabla 1

pH_{teo}	Fosfato de sodio (Na_2HPO_4) [ml]	Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) [ml]
2.2	2.00	98.00
3.0	20.55	82.50
3.8	35.50	66.10
4.6	46.75	60.45
5.0	51.50	49.85
5.4	55.75	50.75
5.8	60.45	39.65
6.2	66.10	43.99
7.0	82.35	17.99
8.0	97.95	2.25

Mezcla de sustancias para formar las soluciones amortiguadoras.

3.- Se procede a medir el peso inicial del gel de PAAc.

4.- El hidrogel ya pesado de PAAc se sumerge en un frasco con solución amortiguadora correspondiente a los valores de la Tabla 1. El frasco con la solución y el hidrogel se mantiene en un baño María a temperatura ambiente.

5.- El tiempo de hinchamiento límite del gel es de 48 h. Transcurrido el tiempo de hinchamiento límite se extrae el hidrogel del frasco y se retira el excedente de agua con papel y se pesa. Con el peso se determina el % hinchamiento con la ecuación (7). Se procede a cambiar el hidrogel de la solución y se repiten los pasos 4 y 5.

6.- Se elabora una gráfica de % de hinchamiento vs pH para determinar el pH crítico del hidrogel.

3.2.3 Determinación de la reversibilidad de respuesta al pH del hidrogel de PAAc.

La determinación de la reversibilidad de respuesta del gel al pH se realiza variando el pH de la solución amortiguadora. El procedimiento es el siguiente:

1.- Se sumerge un pedazo del hidrogel de PAAc previamente pesado en un frasco con solución amortiguadora. Se inicia con el pH=2.0, manteniendo al hidrogel en un baño a temperatura ambiente.

2.- Cumplidas 48 h se retira al hidrogel de la solución amortiguadora, se seca y se pesa.

3.- Después se coloca el mismo gel en otro frasco con solución amortiguadora a pH=8.0 y se deja por 48 h a temperatura ambiente.

4.- Se repite el paso 2 y se coloca en el frasco de pH= 2.0 durante 48 h. Se calcula de nuevo el % de hinchamiento.

5.- Se repiten los pasos del 3 al 5 hasta tener los puntos suficientes para realizar la gráfica.

3.2.4 Determinación del hinchamiento límite del copolímero del injerto de PAAc-g-PA-ProOMe.

Se caracteriza el comportamiento del copolímero de injerto de PAAc-

g-PA-ProOMe someténdolo a diferentes pH. Se procede de la misma manera que en el apartado 3.2.1.

3.2.5 Determinación de la reversibilidad al pH del injerto de PAAc-g-PA-ProOMe.

El sistema copolimérico se caracteriza también con la respuesta a la reversibilidad del pH, variando desde valores ácidos hasta básicos. Se siguen los siguientes pasos:

- 1.- Se seleccionan 4 hidrogeles de PAAc-g-PA-ProOMe variando el porcentaje de injerto entre ellos.
- 2.- Los hidrogeles previamente pesados, se sumergen en frascos con solución amortiguadora de pH=2.0 a temperatura ambiente.
- 3.- Transcurridas 24 h, tiempo del hinchamiento límite del copolímero de injerto, se retiran de la solución, se secan y se pesan inmediatamente.
- 4.- Se colocan los geles anteriores en frascos con soluciones amortiguadoras de pH=8.0. Se mantienen a temperatura ambiente en un baño maría.
- 5.- Se repite el paso 3.
- 6.- Ya pesadas las muestras se colocan en los frascos de pH=2.0 y se calcula el % de hinchamiento después de 24 h (tiempo de hinchamiento límite).
- 7.- Se repiten los pasos del 4 al 6 hasta tener los puntos suficientes para realizar la gráfica.

3.2.6 Caracterización térmica del sistema PAAc y el copolímero de injerto de PAAc-g-A-ProOMe y PAAc-g-PA-ProOMe.

En esta prueba se pretende encontrar un cambio de hidrofiliidad a una temperatura específica usando los sistemas formados anteriormente.

1. Se seleccionan tres muestras una por cada sistema (PAAc, PAAc-g-A-ProOMe y PAAc-g-PA-ProOMe).

2. Las muestras se colocan en agua destilada a un pH aproximado de 7 durante 24 h en un baño con temperatura controlada de 10 °C.

3. Una vez transcurrido el tiempo de hinchamiento máximo (24 h), las muestras se pesan y se calcula el porcentaje de hinchamiento a la temperatura de 10 °C.

4. Después de calcular el porcentaje de hinchamiento se procede a cambiar la temperatura del baño a 15 °C, colocando la muestra a esa temperatura al mismo pH y al mismo tiempo de hinchamiento.

5. Se repite el paso 3.

6. Las mediciones se repiten llegando a 20 °C y después aumentando 2 °C hasta llegar a 30 °C.

7. Finalmente se traza la gráfica de la temperatura contra el porcentaje de hinchamiento para cada sistema.

3.2.7 Caracterización por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La caracterización por calorimetría diferencial de barrido se realizó con el equipo TA Instruments modelo 2010. El equipo se calibra con una muestra de indio en charolas herméticas de aluminio. Se calienta a una velocidad de 10°C por cada 5 minutos hasta una temperatura aproximadamente de 350°C.

1.- Primero se enciende el equipo DSC 2010 y posteriormente el equipo de computo.

2.- Se calibra el equipo, calentando la muestra de indio(In) hasta su punto de fusión, este valor se compara con el valor de fusión teórico y la diferencia entre ambos valores se utiliza para calibrar la temperatura.

3.- Se usa entre 2 y 10 mg de muestra en una charola de aluminio cerrada a presión.

4.- Durante el experimento se usa una charola hermética de aluminio sin contenido alguno como referencia.

5.- La muestra y la referencia se colocan en el equipo y corre a una velocidad de barrido de $10^{\circ}C$ por minuto en un intervalo de temperatura de $10^{\circ}C$ a $300^{\circ}C$ en atmósfera de nitrógeno.

6.- Durante el experimento el equipo registra un termograma del cual se obtienen la temperatura de transición vítrea (T_g).

3.2.8 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

La caracterización tanto de los hidrogeles de PAAc como de los geles de PAAc-g-PA-ProOMe se hizo con la técnica de espectroscopía de infrarrojo.

1.- Se seleccionan los hidrogeles de PAAc_{gel}-g-PA-ProOMe variando el porcentaje de injerto de PA-ProOMe.

2.- Los geles se hinchan en agua por 2 h y después se ponen nitrógeno líquido para pulverizarlos en muestras pequeñas.

3.- Se colocan pedazos de 2 a 10 mg en el equipo y se obtiene un espectro del material. Los espectros son comparados y estudiados para todos los sistemas formados.

3.2.9 Inmovilización de iones metálicos de Cu^{2+} .

1.- Se prepara una solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a una concentración 0.1M.

2.- Se prepara las soluciones buffer a $\text{pH} = 2.02$ y a $\text{pH} = 5.6$. La primera con ácido cítrico a una concentración 0.1 M y la segunda con un buffer de acetato de sodio 0.2 M y ácido acético a 0.2M agregando 90.5 ml del primero y 9.5 ml del segundo en un matraz aforado de 100 ml.

3.- Se realiza una solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 0.01 M que se emplea como el pH natural de solución (solución 1).

4.- Se toman 10 ml de la solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) y se vierten en un vaso de precipitado, a esta solución se le agrega 5 ml de ácido cítrico para obtener un pH ácido por debajo del pH crítico de los materiales empleados (4.3 y 5.2) (llamaremos a esta solución 2).

5.- Como en el paso anterior se toman 10 ml de la solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) y se vierten en un vaso de precipitado, a esta solución se le agrega el buffer de ácido acético y acetato de sodio hasta obtener un pH ácido por arriba del pH crítico de los materiales empleados (solución 4) guardando siempre una relación 1:1 con las soluciones amortiguadoras.

6.- Se agregan 5 ml de solución 1, 2 o 3 en un tubo de ensaye con 5 mg de hidrogel (PAAc, PAAc_{gel}-g-PA-ProOMe, PAAc-g-A-ProOMe y semi-IPNs) y se deja hinchar en la solución a temperatura ambiente durante 24 h con agitación mecánica (60 rpm).

7.- Después de las 24 h se decantan las soluciones, separando al hidrogel de la solución de Cu^{2+} .

8.- Ya preparadas las respectivas soluciones y transcurrido el tiempo de hinchamiento de los hidrogeles en las soluciones 1, 2, 3 se procede a la calibración del espectrofotómetro. Se usa agua bidestilada como blanco en la celda de calibración del aparato, es decir, se calibra el espectrofotómetro con dicha solución.

9.- Se elaboran las curvas de calibración para las soluciones 1, 2, 3.

10.- Para elaborar la curva de calibración se usan 5 ml de Cu^{2+} y 5 ml EDTA y se afora con agua bidestilada en un matraz aforado de 50 ml. Se sigue este procedimiento bajando la cantidad en ml de Cu^{2+} 0.1M una unidad por vez y se registra la absorbancia. Se construye la curva de calibración con las absorbancias registradas con respecto a la concentración de cobre.

11.- La solución de Cu^{2+} obtenida en el paso 6 se mezcla con EDTA (4 ml de Cu^{2+} por 5 ml EDTA) y se agita con una parrilla magnética. La solución de Cu^{2+} -EDTA se coloca en la celda de medición del equipo espectrofotométrico UV-Vis.

Se mide la absorbancia en el espectro visible en el intervalo de longitud de 800-500 nm y se registra el valor de la absorbancia máxima durante el barrido. La absorbancia máxima ocurre a la longitud de onda de 745 nm. Este procedimiento se realiza para cada una de las disoluciones preparadas.

12.- Los valores de absorbancia máxima obtenidos se usan para determinar la concentración de cobre inmovilizado por los sistemas de hidrogel. Se sustituye el valor de la absorbancia máxima en la ecuación de la curva de calibración y se obtiene la concentración correspondiente.

3.2.10 Elaboración de la red semi-interpenetrada.

Para la elaboración de las redes semi-interpenetradas se utiliza el gel de poli (ácido acrílico) y el polímero Procedimiento:

1.- Se toma un pedazo del gel de PAAc ya pesado (0.5 g) y se coloca en una ampolleta con la solución de PA-ProOMe en metanol (10 ml), esto se hace para diferentes concentraciones 5, 10, 15 y 20 %.

2.- Se inyecta gas argón durante 25 min para eliminar nuevamente el oxígeno presente y se procede después de consumido el tiempo de inyección a sellar la ampolleta.

3.- Se pone a agitar la ampolleta a 56 rpm durante 24 h para que el polímero PA-ProOMe penetre en la estructura reticulada del gel de PAAc.

4.- Transcurridas las 24 h se procede a destapar la ampolleta y el gel resultante se lava en metanol para retirar el polímero (PA-ProOMe) que no penetra en la estructura del gel.

5.- Ya lavado el polímero se seca y se pesa para calcular el grado de interpenetración con la siguiente expresión.

$$\% sIPN = \frac{Wf_s - Wo_s}{Wo_s} \times 100. \quad (3)$$

Donde:

Wf_s = Peso de la red semi-interpenetrada.

Capítulo 4. Resultados.

4.1 Injerto del hidrogel PAAc-g-PA-ProOMe.

En la Figura 4.1, se muestra la relación que existe entre el porcentaje de injerto y la dosis de irradiación para el hidrogel de PAAc-g-PA-ProOMe. Este hidrogel se obtuvo a dos diferentes concentraciones en metanol (20 y 10%).

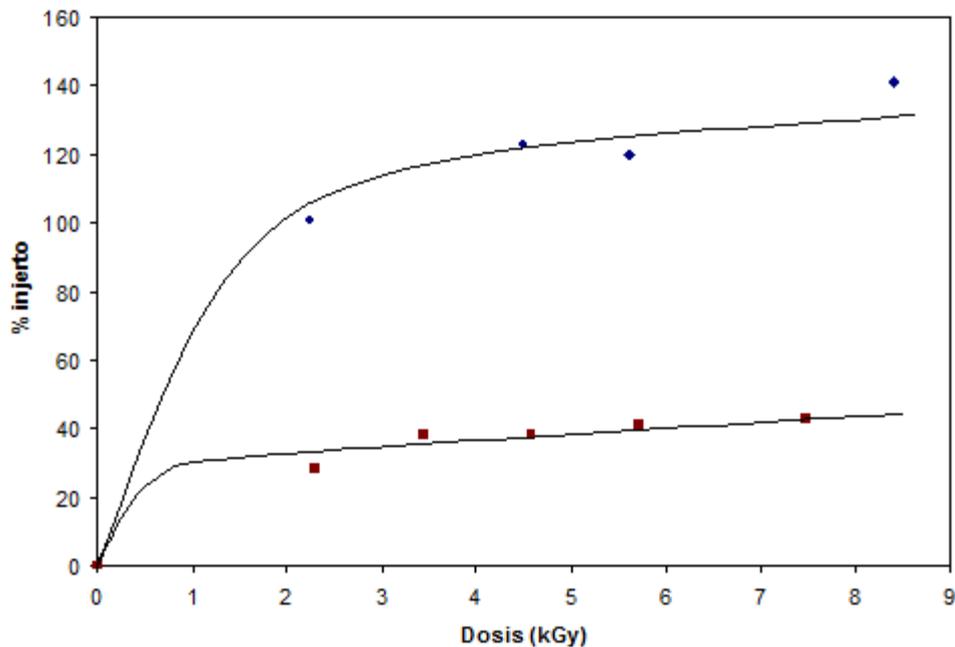


Figura 4.1. Relación % injerto con la dosis para el sistema PAAc-g-PA-ProOMe.

■ 10% y ◆ 20% de PA-ProOMe en metanol.

Se observa un incremento significativo del porcentaje de injerto cuando se aumenta la concentración del polímero PA-ProOMe en metanol. Se ha trabajado a una intensidad de 4.5 kGy/h a dosis pequeñas. Esto último y la relación de la concentración con el porcentaje de injerto, es importante para formar un copolímero tipo "peine" o un copolímero reticulado con cadenas más largas en la matriz de PAAc.

El porcentaje de injerto se incrementa con la dosis de radiación hasta llegar a un máximo de 2 kGy aproximadamente. A dosis mayores el porcentaje de injerto permanece constante debido a la disminución del polímero de PA-ProOMe en la solución de metanol, ya que gran parte de este material está injertado y además el polímero se encuentra ramificado por lo que el injerto disminuye. A mayor concentración del polímero PA-ProOMe en metanol aumenta la probabilidad de injerto de este material en la red de PAAc.

4.2 Injerto del hidrogel PAAc-g-A-ProOMe.

En la Figura 4.2, se observa el efecto de la dosis de irradiación en el porcentaje de injerto.

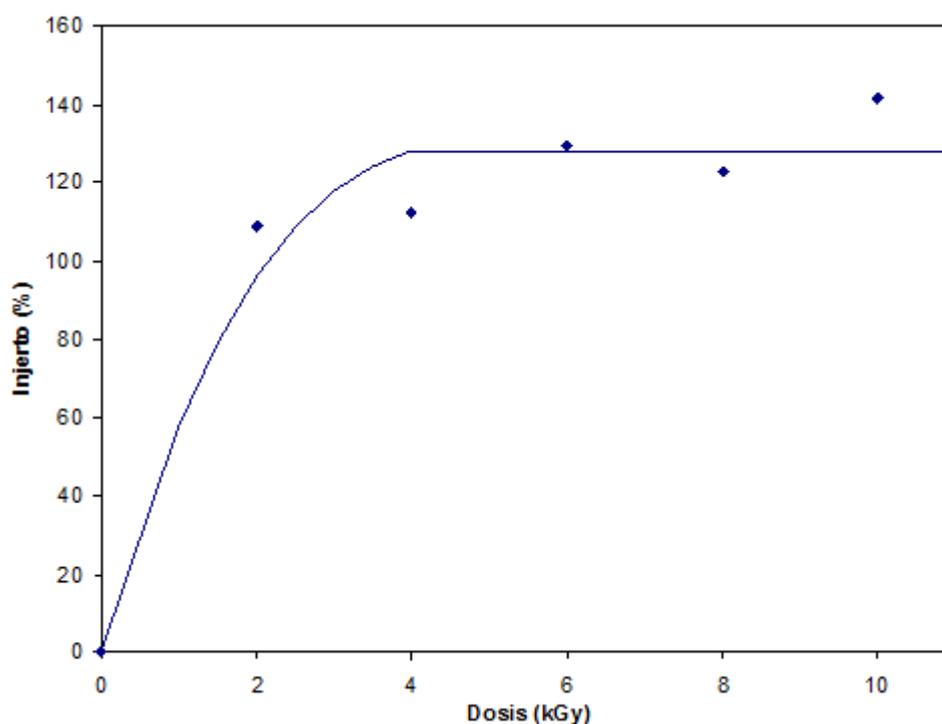


Figura 4.2. Efecto de la dosis sobre el injerto. A-ProOMe 10% en metanol.

A medida que aumenta la dosis de irradiación se tiene un cambio pequeño en el porcentaje de injerto, variando entre porcentajes de

injerto de 100 a 140. Esto se puede deber a la mejor difusión del material A-ProOMe-metanol en la red de PAAc durante el proceso de hinchado (24 h); permitiendo una cierta homogeneidad en el injerto sin depender en gran medida de la dosis de irradiación. Nuevamente se uso una intensidad de 4.5 kGy/h variando la dosis de irradiación entre 2 y 10 kGy. A 4 kGy se llega a una meseta, esto es debido a que se agotan los radicales libres, a la formación del homopolímero presente y al proceso de copolimerización, inhibiendo el injerto en la matriz de PAAc.

4.3 Porcentaje de la red semi-interpenetrada.

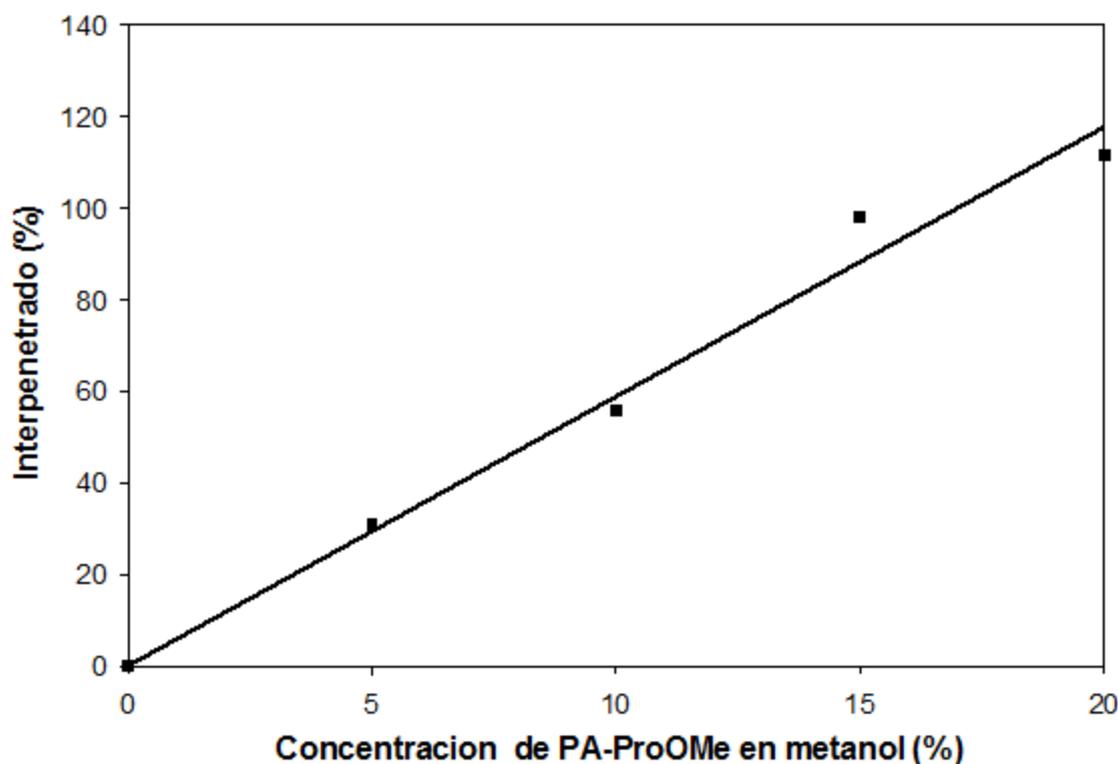


Figura 4.3. Relación del porcentaje de interpenetrado con la concentración.

La Figura 4.3, muestra la relación que existe entre la concentración del polímero PA-ProOMe en metanol respecto al porcentaje de interpenetración de la solución polímero-metanol en la red de PAAc para el sistema red semi-interpenetrada.

Se observa que hasta la concentración de 20% del material en metanol la relación entre concentración y % interpenetrado es lineal, según indica el coeficiente de linealidad R. Mayores concentraciones del polímero PA-ProOMe no se difunden fácilmente en la red de PAAc.

4.4 Hinchamiento límite del gel de PAAc en agua.

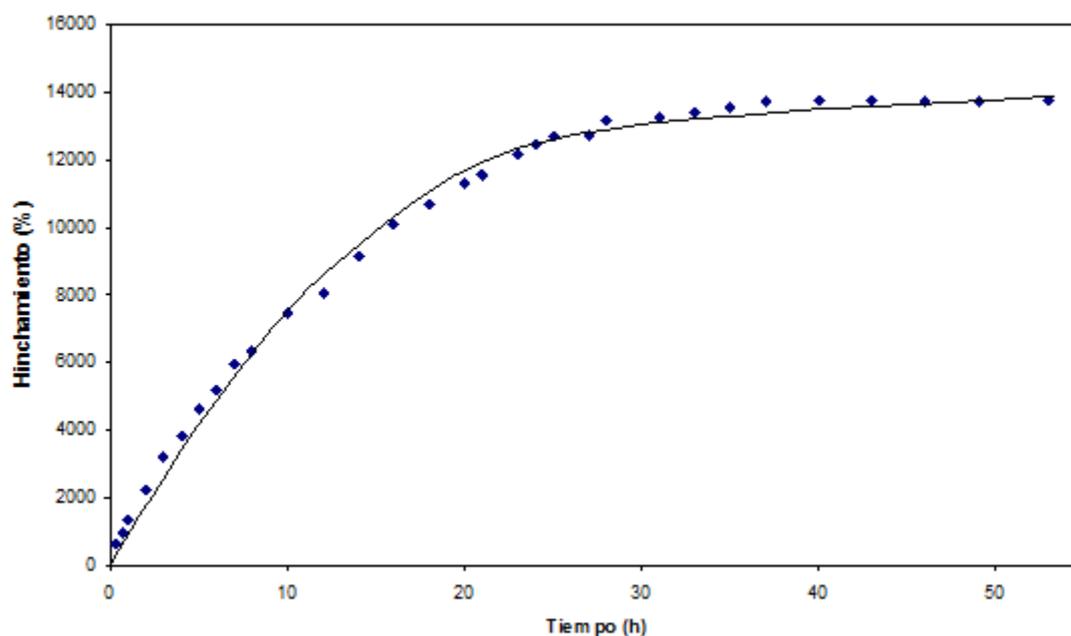


Figura 4.4. Hinchamiento límite del PAAc en 48 h. I=8.7 kGy/h; D=10 kGy.

En la Figura 4.4, se muestra el hinchamiento límite del gel de PAAc en agua destilada, el experimento se hizo a temperatura ambiente. En este caso por tratarse de un hidrogel, el líquido impide que la red

polimérica se colapse y la red impide que el líquido fluya libremente.

El hinchamiento límite ocurre cuando el gel no puede seguir absorbiendo más agua.

El hinchamiento del gel es más rápido durante las primeras 25 h y se va haciendo más lento hasta que se alcanza el equilibrio en aproximadamente 30 h. Esto se debe principalmente a la penetración del agua en el polímero a través de la difusión, la capilaridad y la adsorción del agua por los grupos hidrofílicos del ácido acrílico. Esta prueba ayudó a determinar el tiempo en el que el gel llega a su hinchamiento límite.

4.5 pH crítico del gel de PAAc.

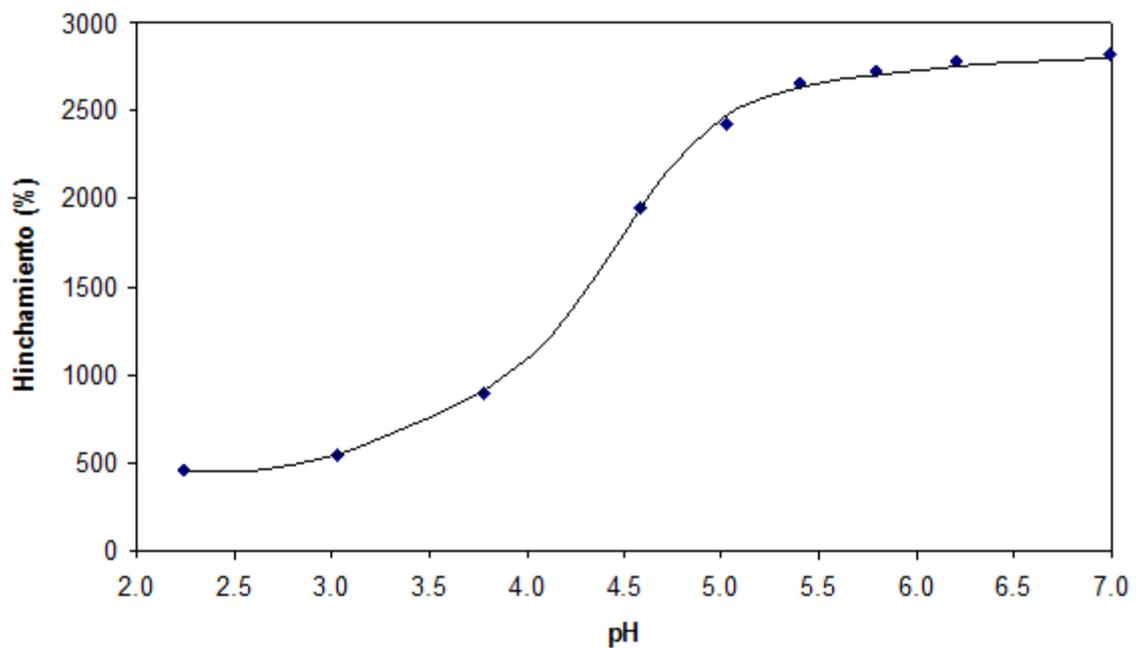


Figura 4.5. pH crítico del gel de PAAc. $I = 8.7$ kGy/h. $D = 10$ kGy.

La Figura 4.5, muestra la variación del porcentaje de hinchamiento en función del pH. Con esta figura se determina el pH crítico del polímero de ácido acrílico.

Se observa que el pH crítico del gel de ácido acrílico se presenta entre 4 y 5. A partir del valor 4.6 los porcentajes de hinchamiento son mayores, debido a los grupos ionizables, es decir, los grupos carboxílicos se desprotonan al estar arriba del valor del pKa (4.6).

Cuando los grupos carboxílicos se desprotonan causan un aumento en la densidad de carga, esto provoca que el hidrogel se hinche en el medio, a este comportamiento se le denomina: hidrofílico.

Lo contrario ocurre a valores por debajo del pKa del PAAc donde predomina un comportamiento denominado: hidrofóbico. Este comportamiento es causado por la formación de dímeros entre las moléculas de ácido acrílico.

A valores por debajo del pKa (4.6) el material no absorbe grandes cantidades de agua en comparación con los valores mayores al pKa, y por lo tanto el hinchamiento es menor.

4.6 Reversibilidad del pH.

El pH es una de las principales propiedades que debe tener un sistema copolimérico sensible a un estímulo externo.

El gel de PAAc debe ser un material que sea reutilizable, es decir, reversible. Con reversible nos referimos a que el hidrogel pueda ser utilizado repetidas veces, tanto en soluciones ácidas como básicas sin que pierda sus propiedades de hinchamiento.

Se realizaron pruebas del efecto de la respuesta del material copolimérico al pH (Figura 4.6).

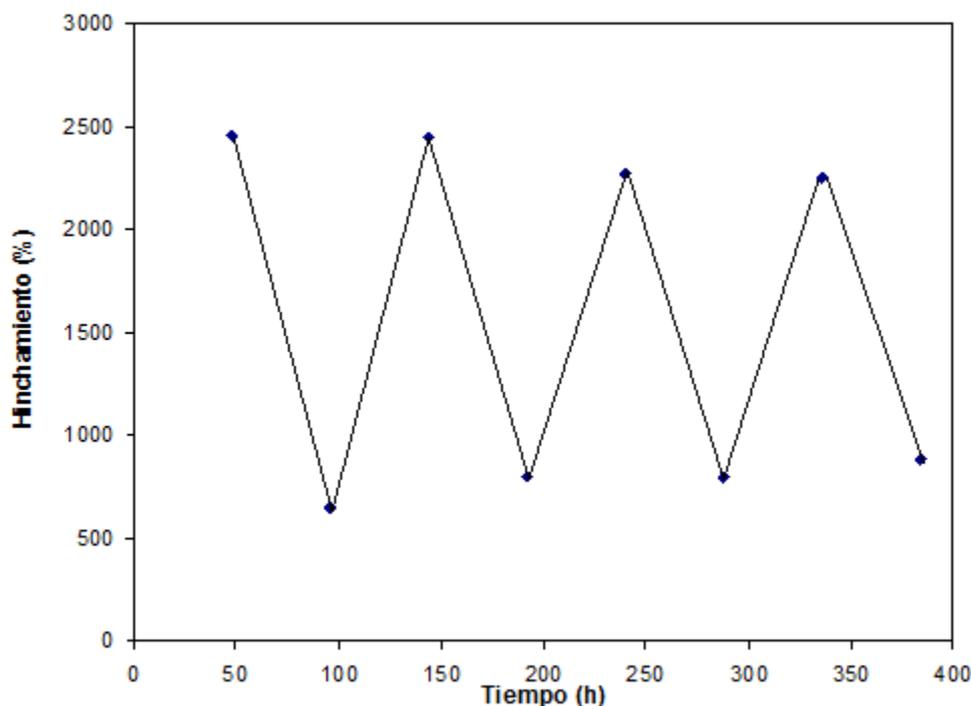


Figura 4.6. Reversibilidad al pH del gel de PAAc.

Superior pH=2, inferior pH=8.

Se utilizan dos soluciones amortiguadoras para realizar este experimento una de pH=2 ácido y otra a pH=8 básico. Se observa de la Figura 4.6 que la respuesta del hidrogel de PAAc al pH es reversible, es decir, no se pierde la propiedad de respuesta al pH aunque se haga la determinación varias veces.

En soluciones ácidas, por debajo de su pH crítico, los grupos ionizables se encuentran protonados, pero en soluciones alcalinas, por arriba del valor de pH crítico, los grupos carboxílicos se desprotonan provocando un aumento en la densidad de carga del hidrogel.

El efecto de ósmosis contrarresta la densidad de carga del hidrogel provocando que las moléculas de agua entren al gel para diluir las cargas que se encuentran fijas, haciendo que el potencial químico quede en equilibrio.

4.7 Hinchamiento límite de los hidrogeles formados.

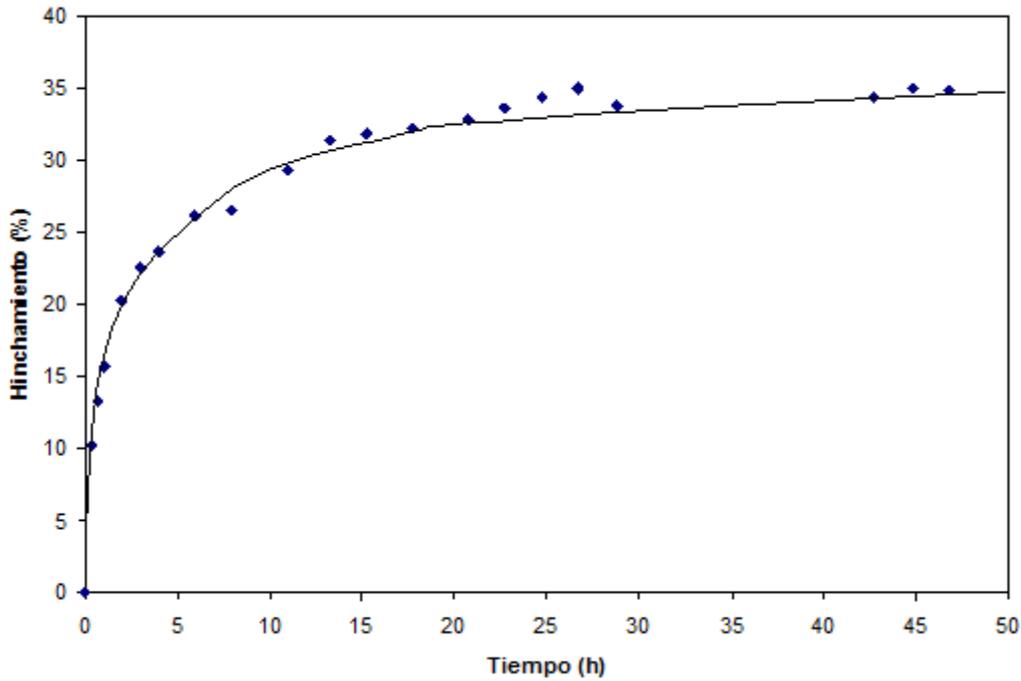


Figura 4.7. Hinchamiento límite de PAAc-g-PA-ProOMe.

% injerto 38%, 10% en metanol.

En la Figura 4.7, se observa que el hinchamiento límite del sistema PAAc-g-PA-ProOMe ocurre a las 12 h. Este es el tiempo en el cual el sistema referido anteriormente deja de absorber agua destilada.

El hinchamiento límite de este sistema tiene mayor respuesta en comparación con la matriz de PAAc (tiempo de respuesta para el hinchamiento límite 25 h).

La Figura 4.8, muestra la respuesta del sistema PAAc-g-A-ProOMe al hinchamiento en agua destilada. El hinchamiento límite en agua destilada ocurre a las 10 h, reduciendo significativamente el tiempo de respuesta en comparación con los sistemas PAAc (matriz) y PAAc-g-PA-ProOMe (copolímero de injerto) 25 y 12 h respectivamente.

El copolímero PAAc-g-A-ProOMe presenta mejores condiciones de estructura (rigidez y estabilidad) al ser hinchado, factor que se compensa con el porcentaje de hinchamiento de los otros sistemas.

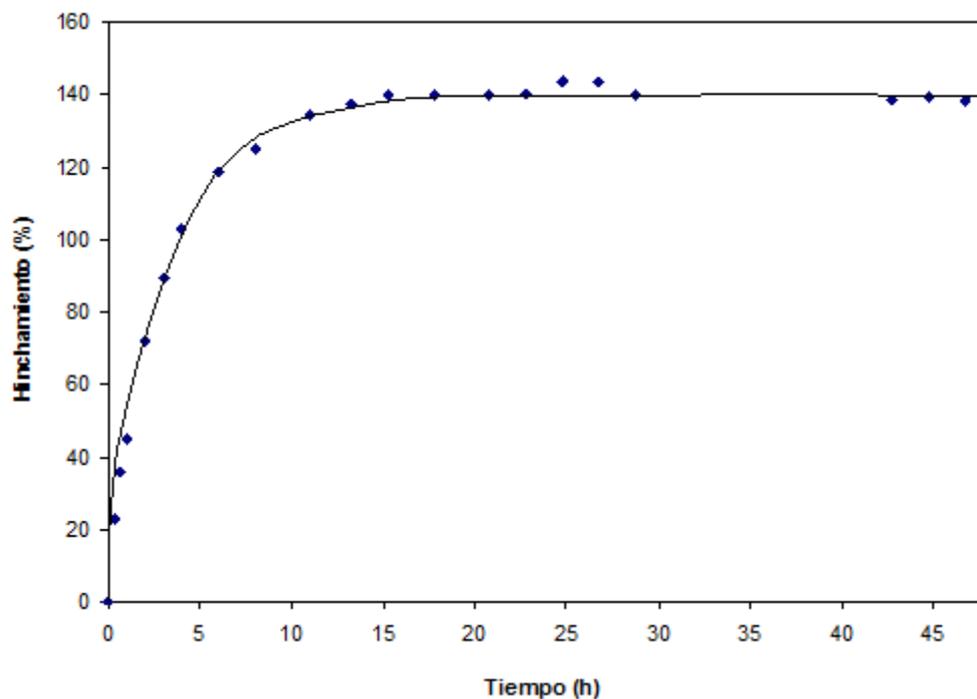


Figura 4.8. Hinchamiento límite del PAAc-g-A-ProOMe.
Injerto128%, 10% metanol.

La Figura 4.9, muestra el hinchamiento límite de la red semi-interpenetrada de PAAc-s-PA-ProOMe.

Se observa que el hinchamiento límite ocurre a las 20 h con un menor porcentaje de hinchamiento en comparación con los dos sistemas anteriores (PAAc-g-PA-ProOMe y PAAc-g-A-ProOMe), además de la red de PAAc.

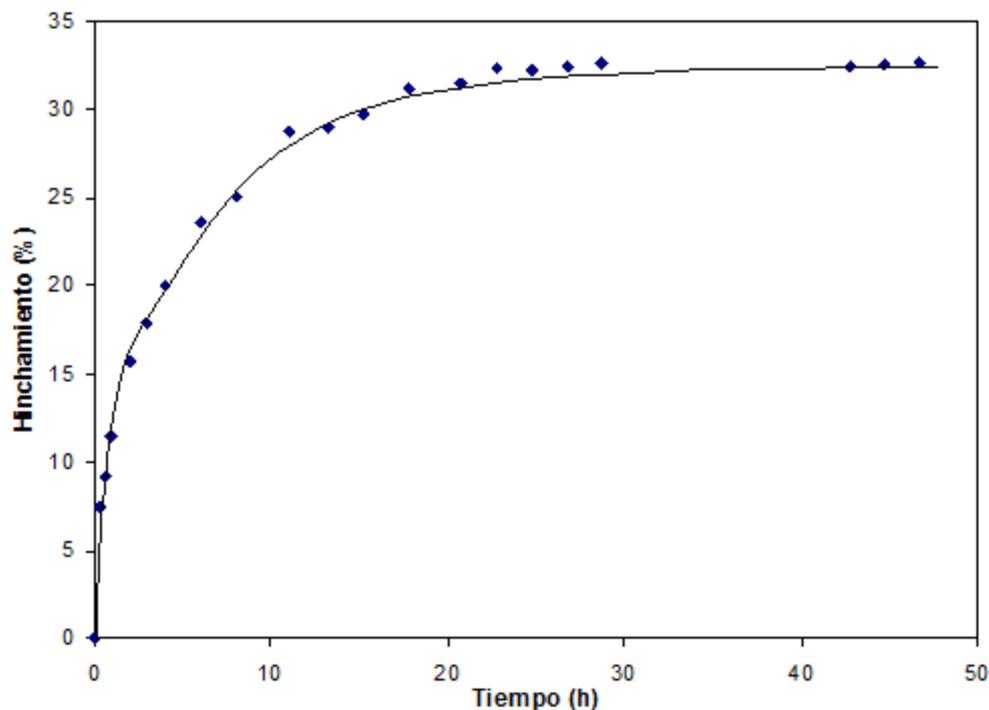


Figura 4.9. hinchamiento límite de la red semi-interpenetrada PAAc/PA-ProOMe, 15% en metanol.

El hinchamiento límite de los sistemas formados disminuyó así como la capacidad de los hidrogeles a retener más agua en sus estructuras internas. Esto es debido a que el material injertado aumenta, provocando que el espacio libre dentro del hidrogel disminuya.

El aumento en el porcentaje de injerto de estos hidrogeles proporciona mayor rigidez a la red tridimensional de PAAc, haciendo que el material sea más fácil de manipular.

4.8 pH crítico de los sistemas formados.

La Figura 4.10, muestra la variación del porcentaje de hinchamiento en relación al pH. Se observa que el pH crítico de los sistemas formados ocurre en el valor de pH=5.2, mientras que para el gel de ácido acrílico ocurre a pH=4.6.

A partir del valor 5.2 los porcentajes de hinchamiento son mayores, debido a los grupos ionizables, es decir, los grupos carboxílicos se desprotonan al estar arriba del valor del pKa (5.2), causando que la densidad de carga aumente. Esto provoca, como en el caso del PAAc, que los hidrogeles se hinchen (comportamiento hidrofílico).

Lo contrario ocurre a valores por debajo del pKa de los hidrogeles sintetizados donde predomina un comportamiento hidrofóbico. A valores por debajo del pKa el material no absorbe grandes cantidades de agua y por lo tanto el hinchamiento es menor.

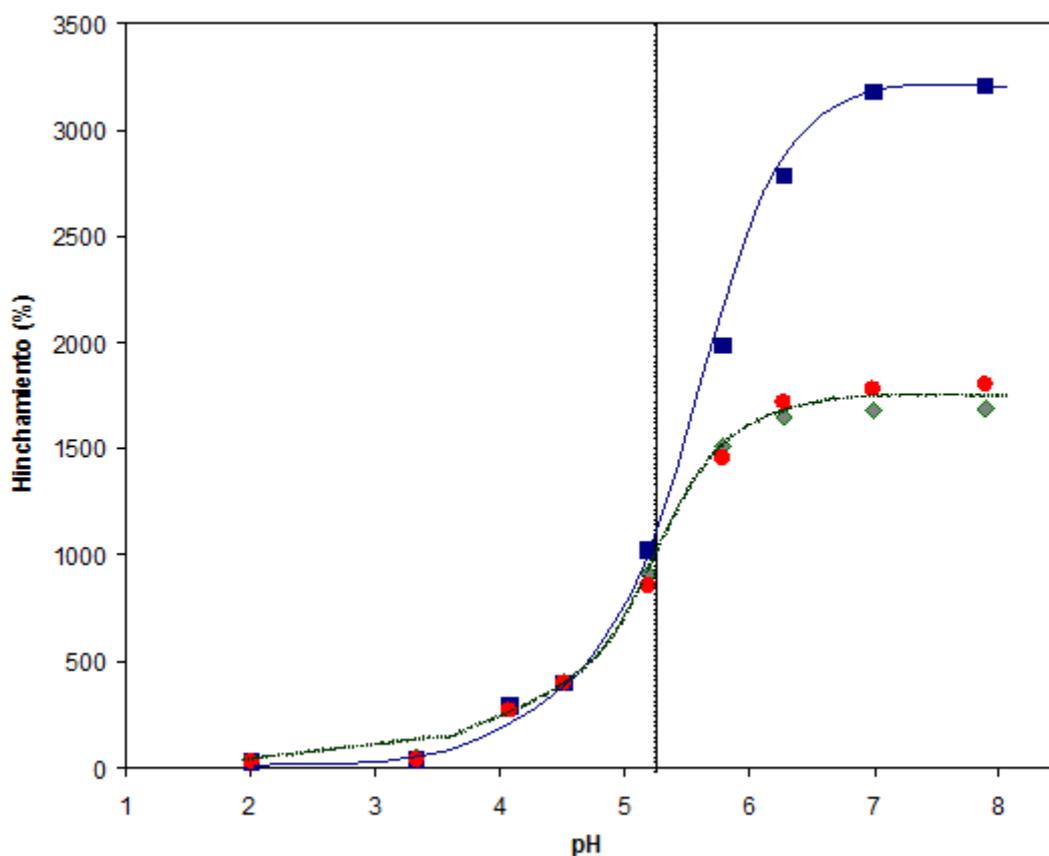


Figura 4.10. pH críticos de los sistemas formados. ● PAAc-A-ProOMe 112%,
 ■ PAAc-g-PA-ProOMe 38%, ◆ sIPN 15%.

El corrimiento del valor del pH crítico se debe al material injertado. Al injertar el material, aumenta el número de grupos hidrofílicos, pero a su vez se incrementa el de los grupos hidrofóbicos haciendo que la respuesta al pH se desfase a la derecha con respecto a la matriz de PAAc.

4.9 Reversibilidad al pH de los hidrogeles.

La reversibilidad del pH se observa en la Figura 4.11. Se utilizan dos soluciones amortiguadoras para realizar este experimento una de pH=2 ácido y otra a pH=8 básico.

Se muestra en la Figura 4.11, que los sistemas mantienen reversibilidad al pH aún después de varios días de prueba.

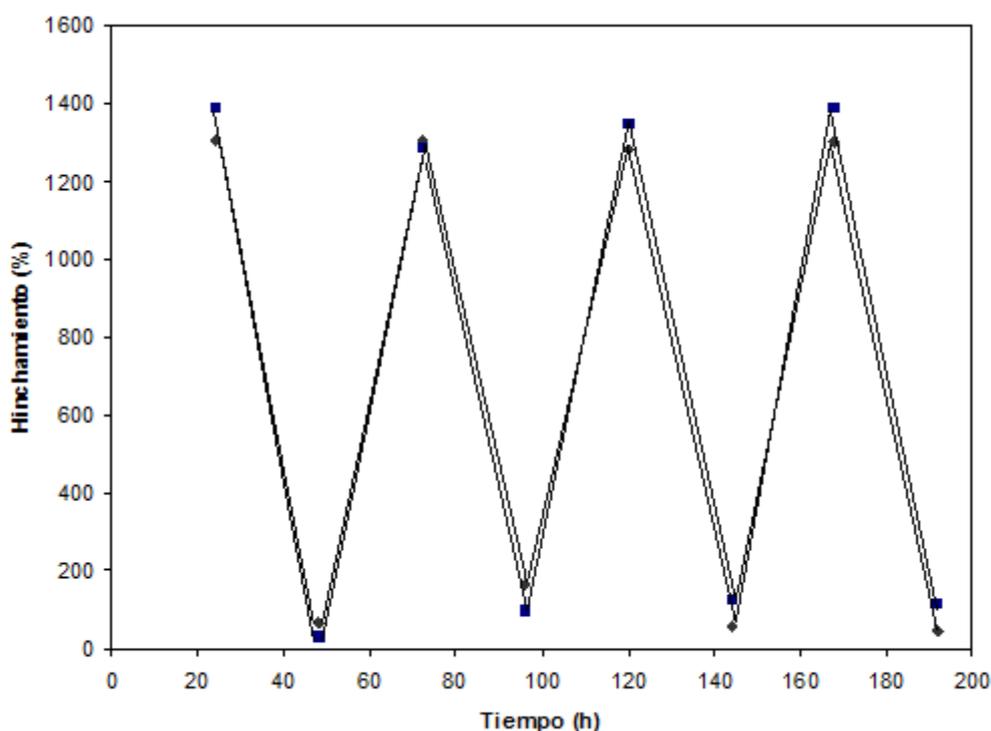


Figura 4.11. Reversibilidad , superior pH= 8, inferior pH= 2.

■ PAAc-A-ProOMe % 122, ◆ PAAc-g-PAProOMe % 39.

En soluciones ácidas, por debajo del pH crítico de los sistemas sintetizados, los grupos ionizables se encuentran protonados, pero en soluciones alcalinas, por arriba del valor de pH crítico, los grupos carboxílicos se desprotonan provocando un aumento en la densidad de carga de los hidrogeles.

4.10 Caracterización térmica de la matriz de PAAc y de los sistemas copoliméricos formados.

Se ha estudiado el comportamiento térmico de los diferentes sistemas formados en este trabajo de investigación, obteniéndose los siguientes resultados:

Matriz (PAAc).

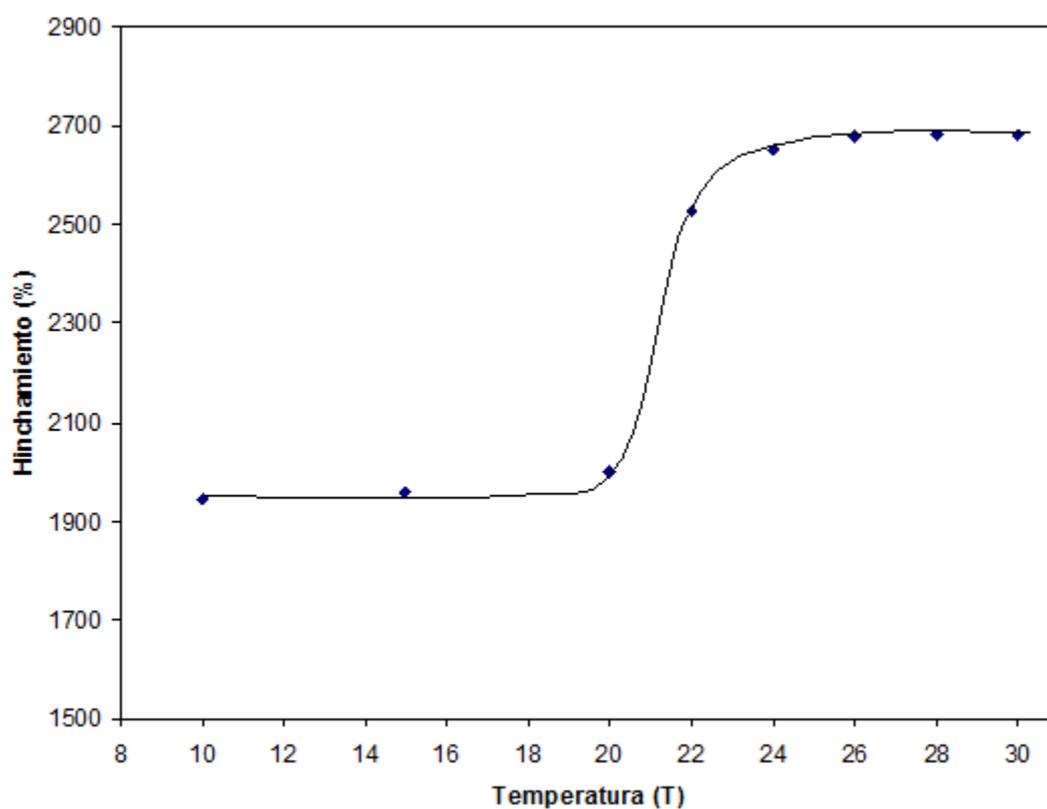


Figura 4.12. Comportamiento térmico del hidrogel de PAAc

En la Figura 4.12 se muestra el comportamiento térmico de la matriz polimérica de PAAc al hincharse en un medio acuoso a pH=2.

La transición o el cambio de volumen del hidrogel durante el hinchamiento ocurre a la temperatura de 21 °C, aumentando la capacidad de retención de líquido conforme aumenta la temperatura.

La curva hinchamiento en función de la temperatura muestra una transición del tipo UCST (upper critical solution temperature o temperatura crítica de solución más alta) para el PAAc. Esta temperatura indica el punto de transición entre la hidrofobicidad y la hidrofiliidad del material.

La propiedad UCST para este material no ha sido publicada o documentada hasta ahora. Se sabe que el PAAc copolimerizado con otros materiales puede presentar esta temperatura e incluso por si sólo [47].

La transición se explica por la presencia de grupos carboxilos del PAAc a pH bajos.

Los grupos carboxilos pendientes no están ionizados, causando una reticulación física entre las cadenas del polímero por medio de puentes de hidrógeno, esto produce a su vez un mayor hinchamiento del hidrogel según aumente la temperatura.

A medida que incrementamos la temperatura se promueven las rupturas de los puentes de hidrógeno manteniendo unidas las cadenas, produciendo una mayor capacidad de hinchamiento.

Sistema copolimérico de PAAc-g-A-ProOMe.

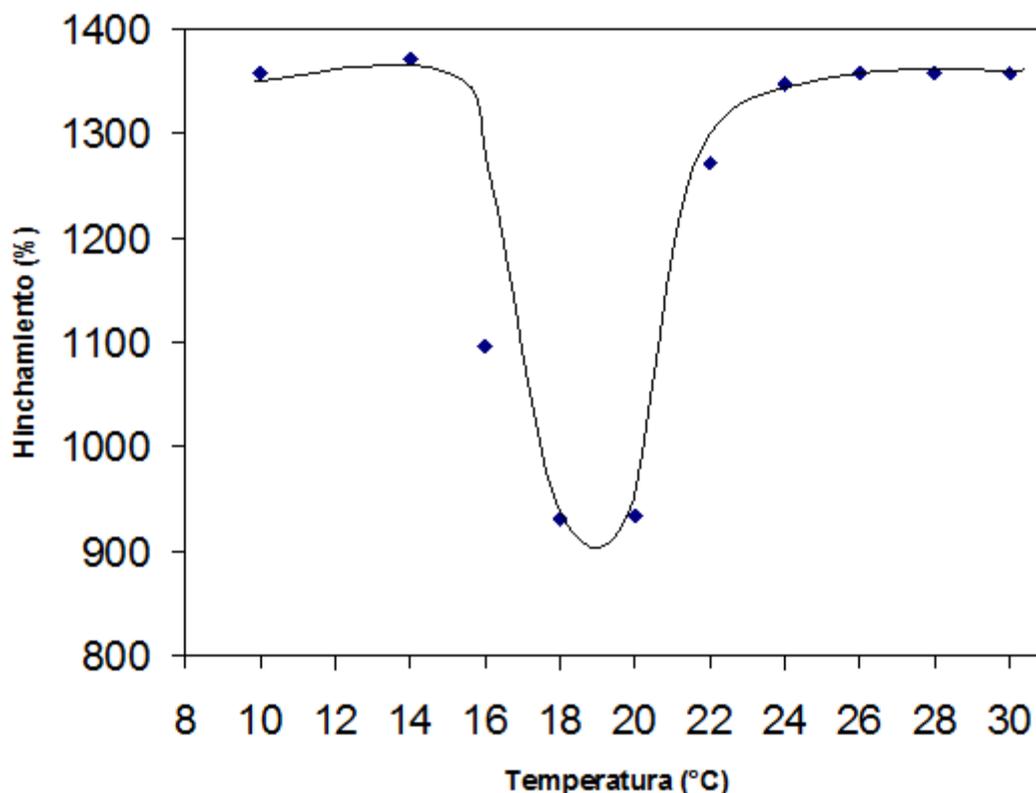


Figura 4.13. Comportamiento térmico del sistema PAAc-g-A-ProOMe.

En la Figura 4.13 se muestra el comportamiento térmico del sistema PAAc-g-A-ProOMe al hincharse en un medio acuoso a pH=7. Para este material a temperaturas por debajo de los 16 °C obedece al comportamiento térmico del monómero de A-ProOMe, el cual presenta una LCST (lower critical solution temperature o temperatura más baja de solución) entre 14 y 16 °C [17].

Al incrementar la temperatura el sistema empieza a tener las propiedades térmicas de la matriz de PAAc (UCST de 21 °C).

El comportamiento de hinchamiento en geles con respecto a la temperatura es atribuido principalmente al balance hidrofóbico-hidrofílico

entre las cadenas poliméricas, el cual es influenciado por el tamaño, configuración y la movilidad de los grupos pendientes en el material.

Sistema copolimérico de PAAc-g-PA-ProOMe.

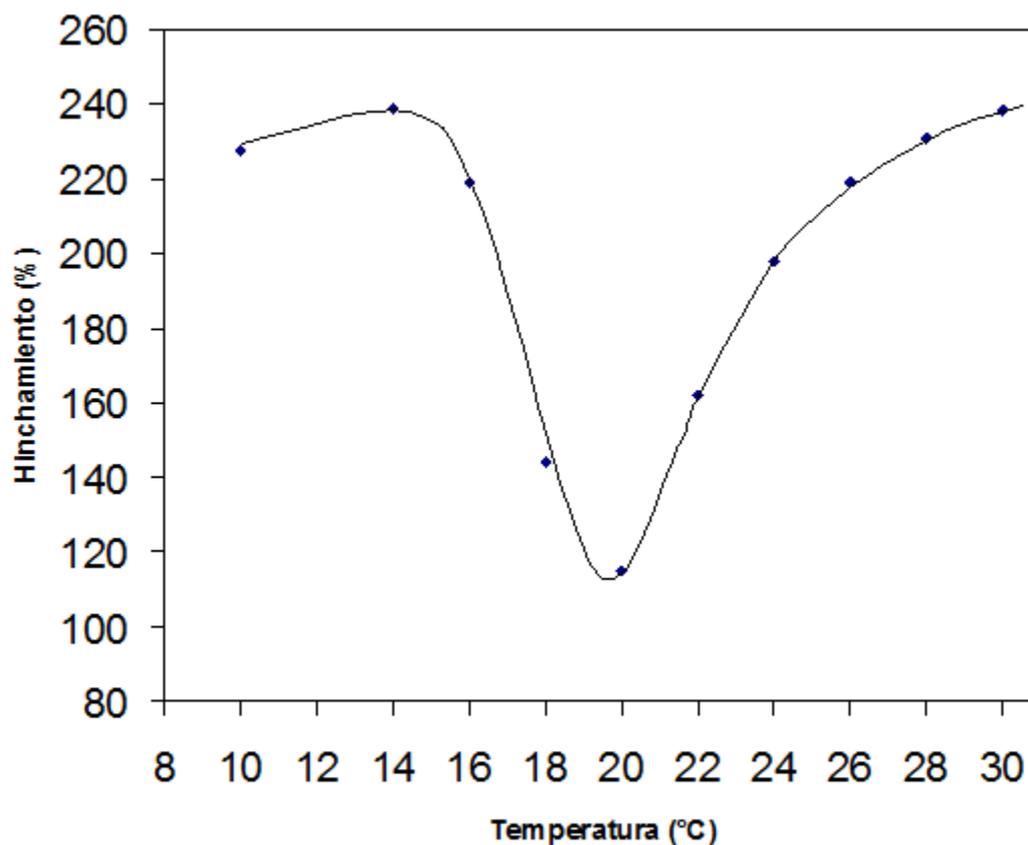


Figura 4.14. Comportamiento térmico del sistema PAAc-g-A-ProOMe.

En la Figura 4.14 se muestra nuevamente el comportamiento térmico del sistema PAAc-g-PA-ProOMe al hincharse en un medio acuoso a pH=7.

Este material presenta a temperaturas por debajo de los 16 °C un comportamiento térmico del monómero de A-ProOMe, el cual tiene una LCST (lower critical solution temperature o temperatura más baja de solución) entre 14 y 16 °C. Con el aumento de la temperatura

el sistema empieza a tener las propiedades térmicas de la matriz de PAAc (UCST de 21 °C).

En este caso el distinto grado de hinchamiento que se observa en la Figura 30 es debido al porcentaje de injerto y a la manera de sintetizar el material. Sin embargo las propiedades térmicas se mantienen en los dos sistemas.

4.11 Espectroscopía de infrarrojo FTIR-ATR.

Los espectros de infrarrojo tanto de los polímeros de PAAc como de los sistemas de injerto se presentan en la Figura 4.15.

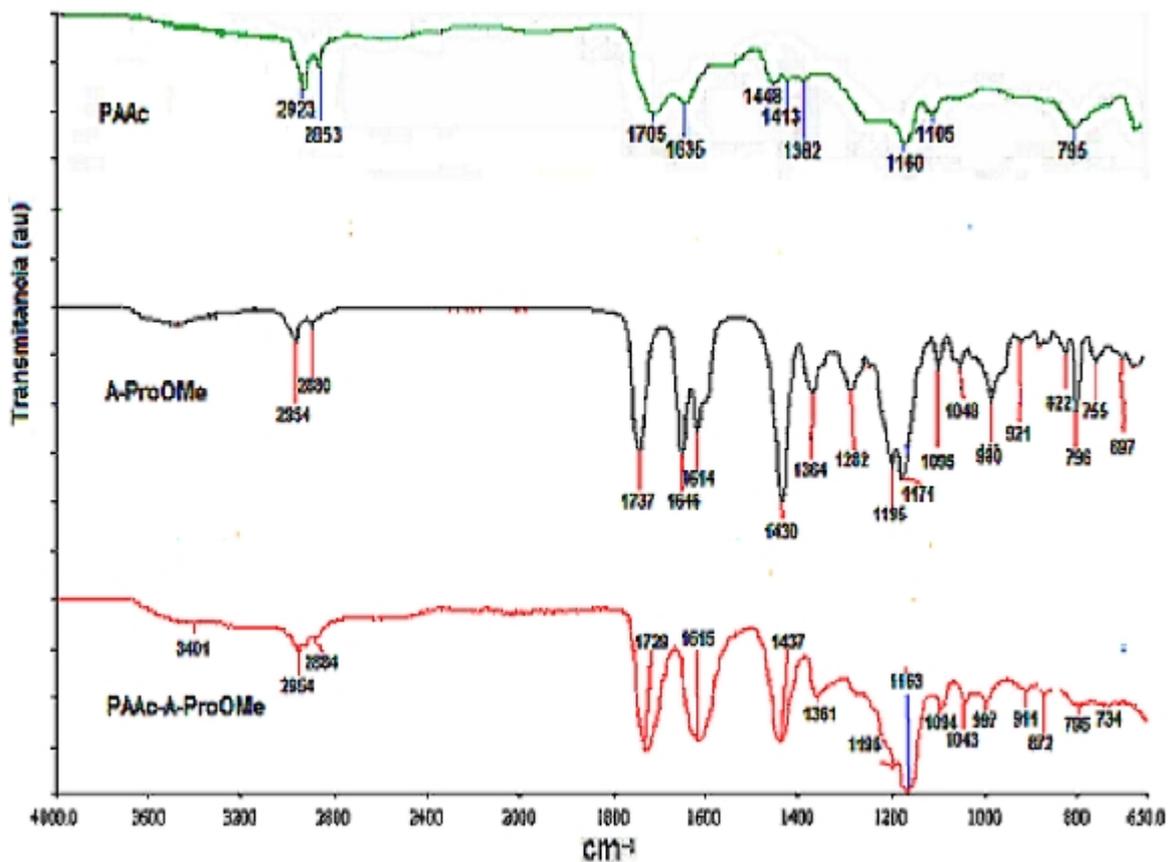


Figura 4.15. Espectros de infrarrojo de los sistemas formados.

El espectro del PAAc presenta las principales bandas de estiramiento del grupo carbonilo C=O en 1705 cm^{-1} y los estiramientos de los grupos metilenos C-H en 2923 y 1448 cm^{-1} como los principales grupos funcionales.

Para el monómero y el polímero de A-ProOMe, se tiene localizada la bandas del grupo metilo y metileno en 2954 y 2880 cm^{-1} , confirmando al metileno en 1362 cm^{-1} , en 1738 cm^{-1} se tiene la vibración del carbonilo del grupo ester y en 3476 cm^{-1} la vibración N-H característica de una amina secundaria, confirmada por la banda de 1648 cm^{-1} también del grupo amina, así como los sobretonos entre 900 y 676 cm^{-1} .

En el caso de los sistemas copolimérico se observan las bandas de los metilos y metilenos en 2954 y 2884 cm^{-1} como en el caso del sistema sin injertar (PAAc), los estiramientos de los enlaces C=O en 1630 y 1615 cm^{-1} , en 3462 y 3401 cm^{-1} las bandas características de la amina secundaria y del grupo OH en el PAAc.

Se aprecia la banda bien definida en 1732 y 1729 cm^{-1} del grupo ester de la prolina. Estos tres espectros confirman el injerto del PAAc-g-A-ProOMe y PAAc-g-PA-ProOMe.

4.12 Análisis termogavimétrico.

En el análisis termogavimétrico se muestra el cambio de masa con respecto a un ciclo de calentamiento, es decir se aumenta la temperatura y se va registrando la perdida de masa.

En la Figura 4.16, se observa el cambio de masa de tres sistemas: el de la matriz de PAAc, PAAc-g-A-ProOMe y la del copolímero de injerto PAAc-g-PA-ProOMe para varios injertos.

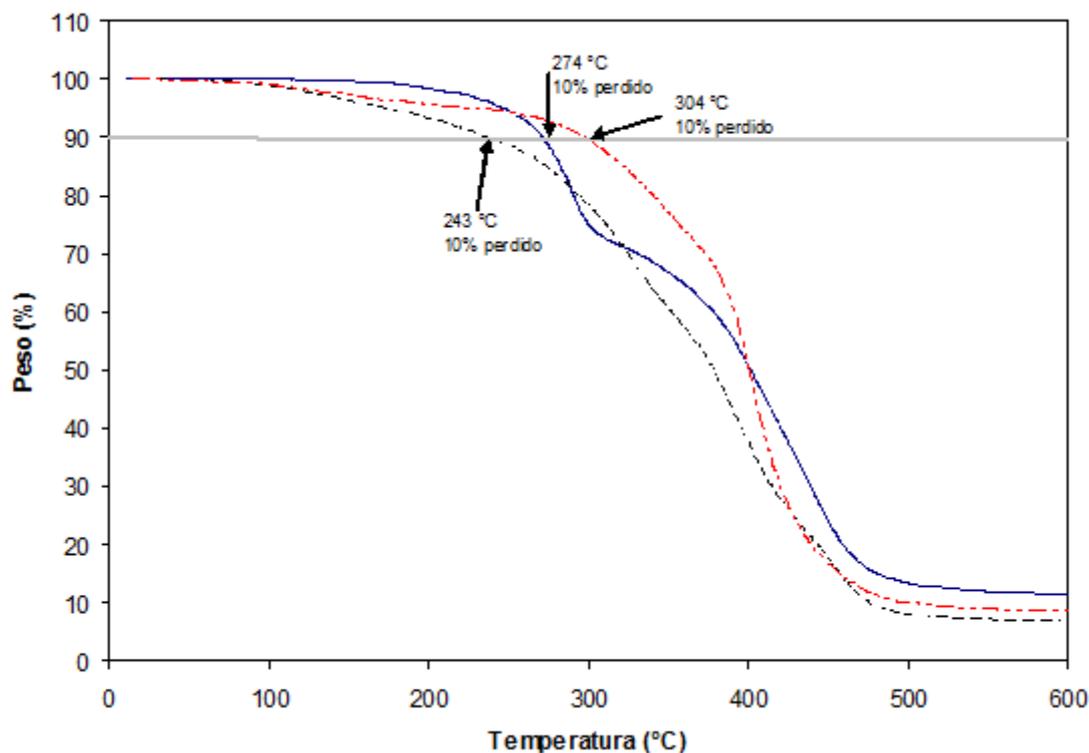


Figura 4.16. TGA de los sistemas (—) PAAc y PAA-g-PA-ProOMe (- - - % 128, - · - · - 28).

En la Figura 4.16, se muestra que el sistema PAAc-PA-ProOMe presenta mayor resistencia al ciclo de calentamiento que los otros dos sistemas.

En la Figura 4.17, se muestra que tanto la red semi-interpenetrada como la matriz de PAAc presentan resistencias similares a la temperatura (temperaturas cercanas a 280 °C).

Tanto en la Figura 4.16 como en la 4.17, el sistema PAAc-A-ProOMe presenta menor resistencia a la temperatura debido a la estructura del A-ProOMe (estructura reticulada del polímero) y los

diferentes caminos de síntesis para la obtención de los copolímeros de injerto (uno se sintetizó a partir del monómero y otro a partir del polímero de A-ProOMe).

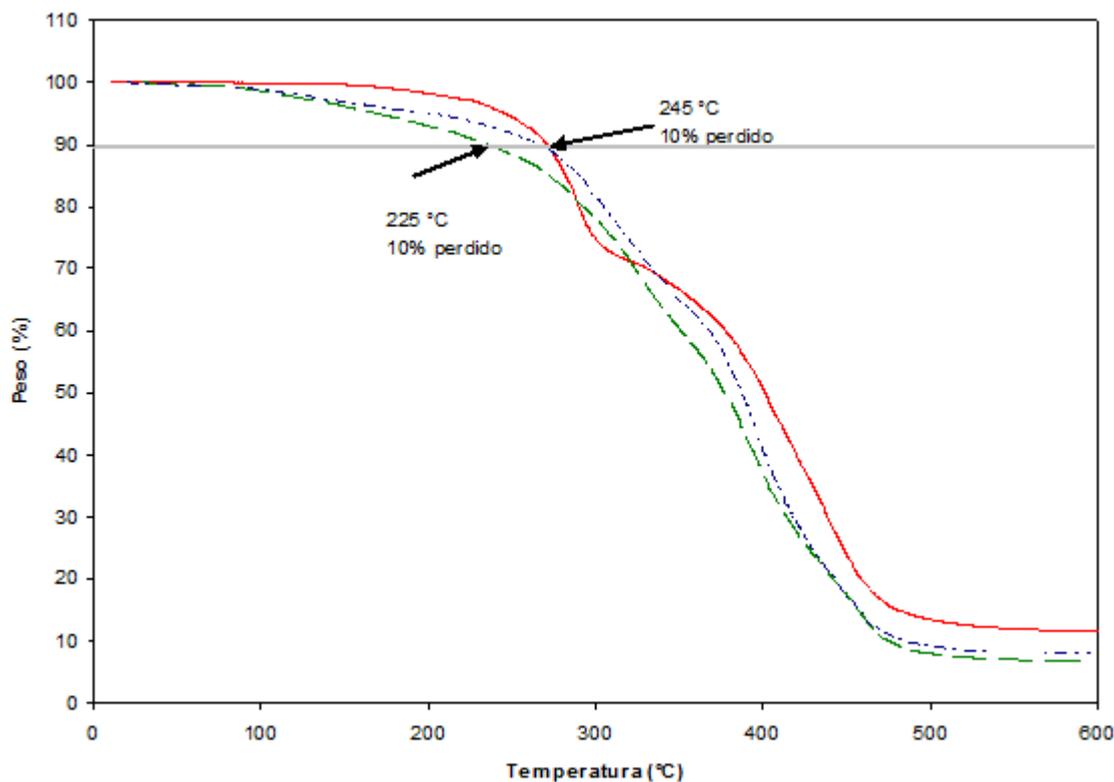


Figura 4.17. TGA (- - - % 128) PAAc-g-A-ProOMe y (- - - - - %15) sIPN, (—) PAAc.

4.13 Calorimetría diferencial de barrido.

Los diferentes sistemas sintetizados fueron caracterizados con la técnica de calorimetría diferencial de barrido; para cada sistema se ha encontrado una temperatura de transición vítrea T_g . Esta temperatura indica la transición de un estado sólido amorfo de los sistemas a un estado viscoelástico, transición caracterizada por tener una T_g .

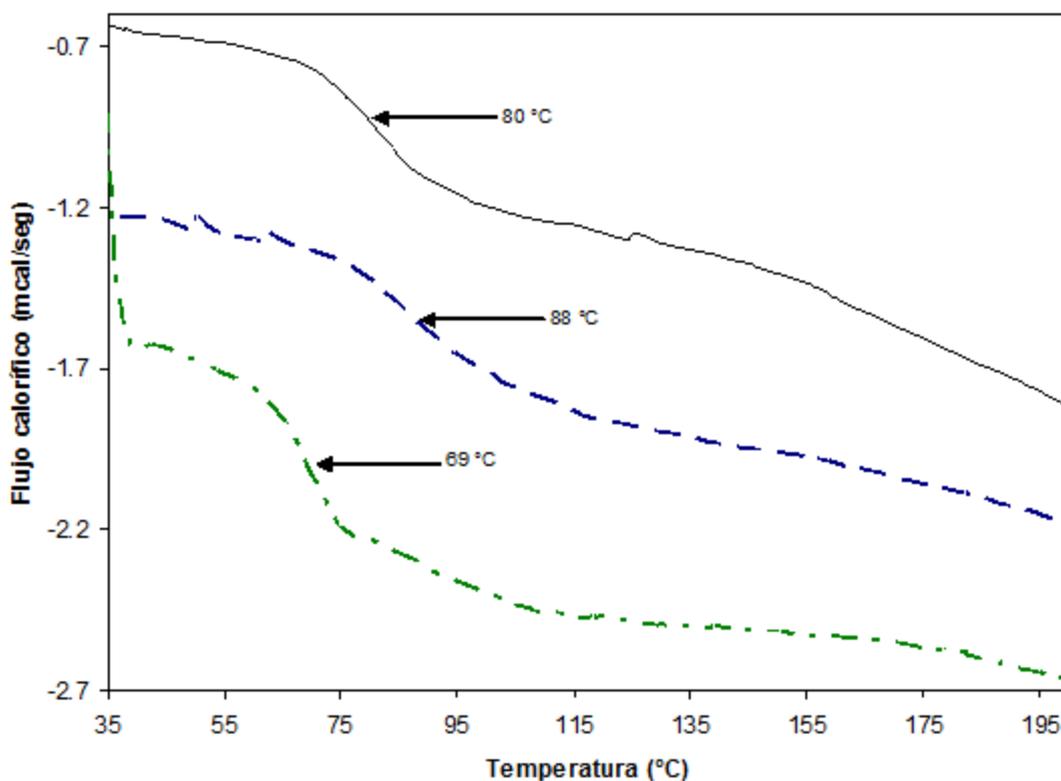


Figura 4.18. DSC sistema (- - - % 29, - . - . - % 41)
PAAc-PA-ProOMe, (—) PAAc.

Se observa en la Figura 4.18, las curvas del ciclo calorífico de los sistemas PAAc-g-PA-ProOMe (para diferentes porcentajes de injerto) en comparación con la matriz de PAAc.

El PAAc tiene una temperatura de transición vítrea de $T_g = 80$ °C, para los sistemas copoliméricos la temperatura es: PAAc-g-PA-ProOMe % 29 $T_g = 88$ °C y para PAAc-g-PA-ProOMe % 41 $T_g = 69$ °C.

En la Figura 4.19 se presenta la información del análisis DSC para el sistema PAAc-g-A-ProOMe con un porcentaje de injerto de 128 en comparación con la matriz de PAAc.

En caso de la Figura 4.19 la transición vítrea del sistema PAAc-g-A-ProOMe ($T_g = 125\text{ }^\circ\text{C}$) es mayor que la del PAAc ($T_g = 80\text{ }^\circ\text{C}$). Este aumento se debe a que la cadena principal de la matriz de PAAc se vuelve más rígida al injertar el monómero de A-ProOMe.

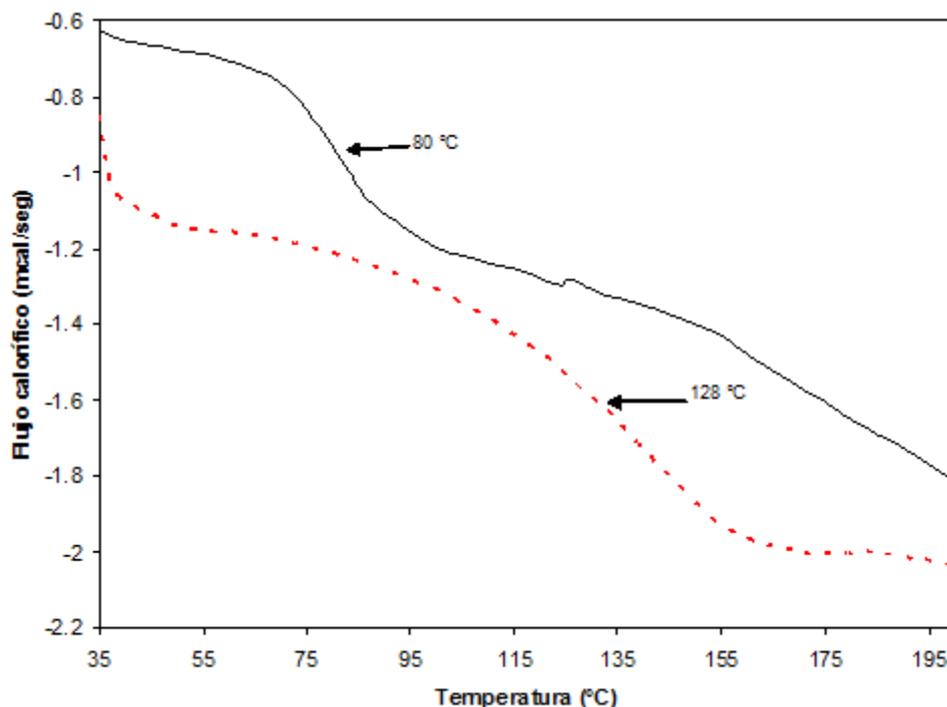


Figura 4.19. DSC (—) PAAc y (- - - % 128) PAAc-A-ProOMe.

La Figura 4.20, se presenta el análisis DSC para las redes semi-interpenetradas de 5% y 20 % de PA-ProOMe en metanol referidas a la red de PAAc. En este caso las transiciones vítreas de las redes semi-interpenetradas se presentan antes del valor del PAAc ($T_g = 80\text{ }^\circ\text{C}$), esto denota que las sIPN's son materiales, que tienen mayor flexibilidad en sus cadenas principales y estructura.

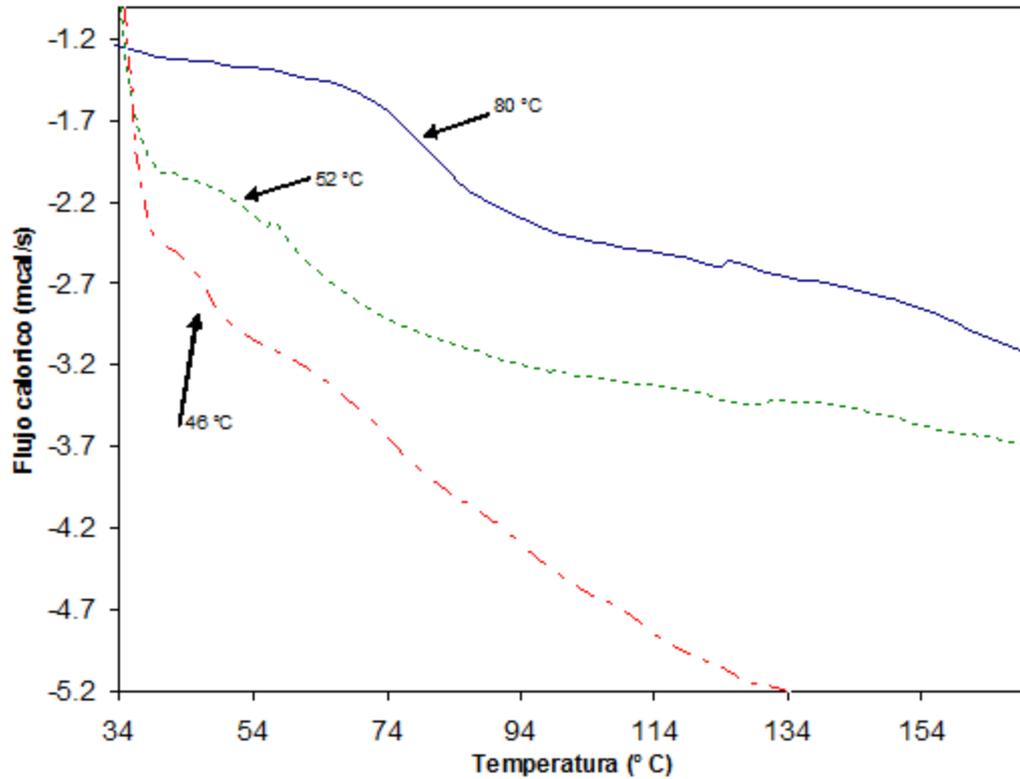


Figura 4.20. DSC (—) PAAc y (· · · 5%, — — 20%) redes semi-interpenetradas.

4.14 Técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se obtuvieron imágenes de los diferentes sistemas de hidrogeles formados por medio de la técnica de microscopía electrónica (SEM).

La técnica SEM permite notar el cambio de morfología del sistema antes y después de producirse el injerto de manera clara.

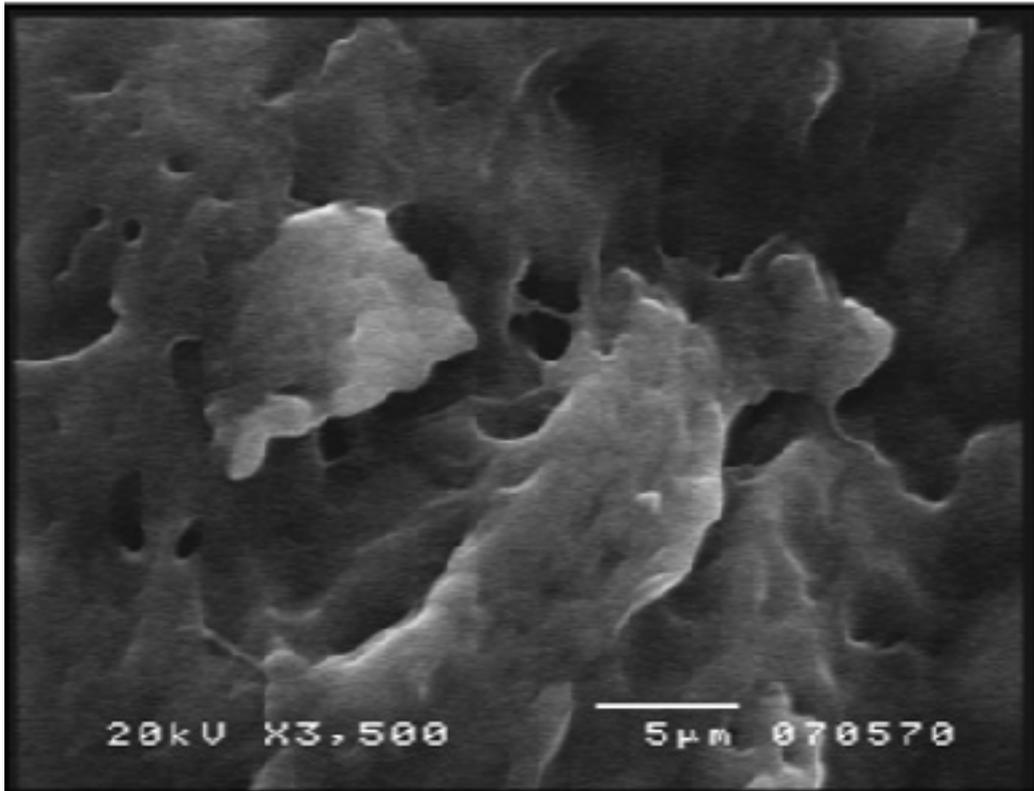


Figura 4.21. Imagen SEM del PAAc a diferentes aumentos.

Sistema PAAc: En la Figura 4.21 se muestra la estructura microscópica de la matriz de PAAc, se puede apreciar, que el gel de PAAc no presenta una estructura porosa homogénea; esto se debe a la alta hidrofiliidad del gel y al contenido de agua absorbida.

Sistema PAAc-g-A-ProOMe: En la Figura 4.22, se muestra una fotografía SEM de la estructura transversal del hidrogel de PAAc-g-A-ProOMe.

El hidrogel muestran una conexión entre poros del tipo colmena. El patrón de porosidad no es uniforme y cuando el hidrogel está hinchado se aprecian grandes orificios en su estructura.

Hay un gran cambio de morfología en comparación con la fotografía SEM correspondiente al PAAc.

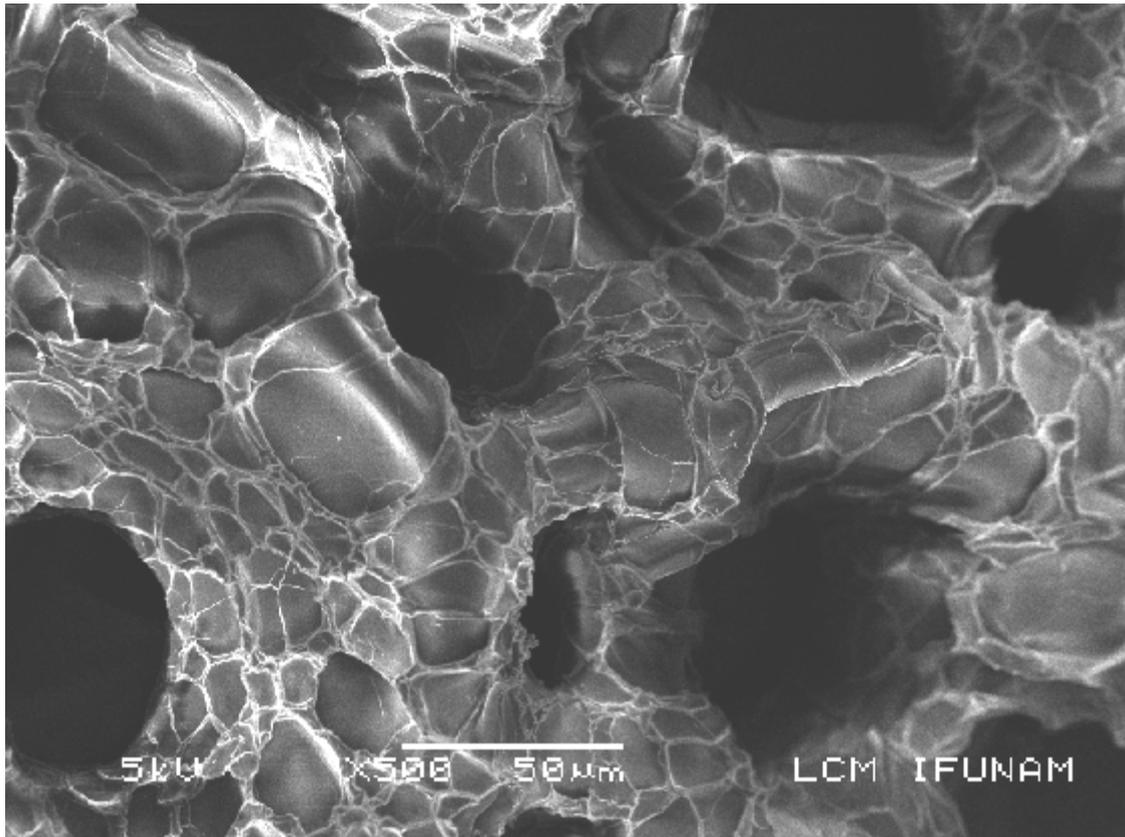


Figura 4.22. Imagen SEM del gel PAAc-A-ProOMe.

Sistema PAAc-g-PA-ProOMe: En la Figura 4.23 se aprecia una fotografía de SEM del sistema PAAc-g-PA-ProOMe. Se observa la estructura cerrada laminar rígida y no presenta poros debido a un deshinchamiento del hidrogel.

La estructura laminar no permite el paso del agua al interior de los microporos del hidrogel, retardando así el deshinchamiento del hidrogel cuando ha alcanzado su punto límite.

También se observa un gran cambio de morfología de este sistema con respecto a los dos anteriores (PAAc y PAAc-g-A-ProOMe).

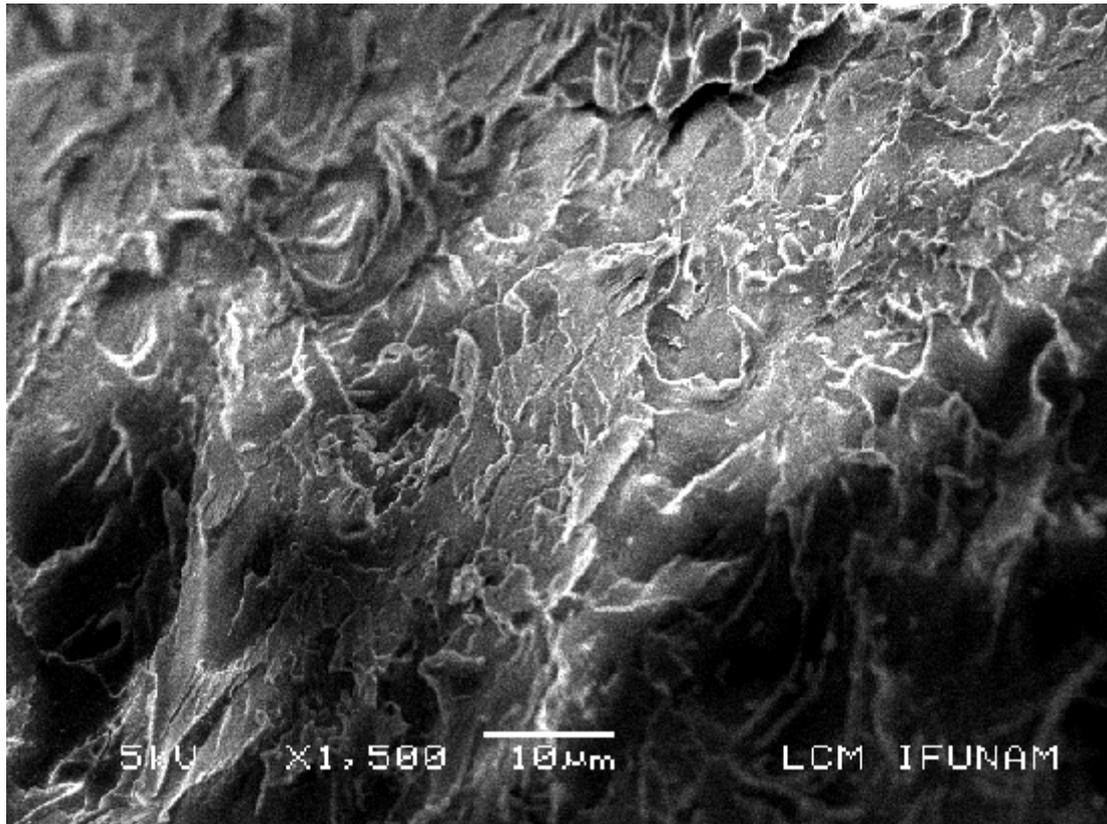


Figura 4.23. Imagen del gel PAAc-g-PA-ProOMe.

Sistema sIPN: En la Figura 4.24 se observa una fotografía de SEM de una red seme-interpenetrada de PAAc y PA-ProOMe.

El hidrogel presenta estructuras tipo burbuja debidas a moléculas de agua atrapadas en la superficie interna del copolímero.

El comportamiento tipo burbuja se presenta durante el deshinchamiento, debido a moléculas de agua atrapadas en la superficie del material. Nuevamente hay un cambio de morfología con respecto a los tres sistemas anteriores.

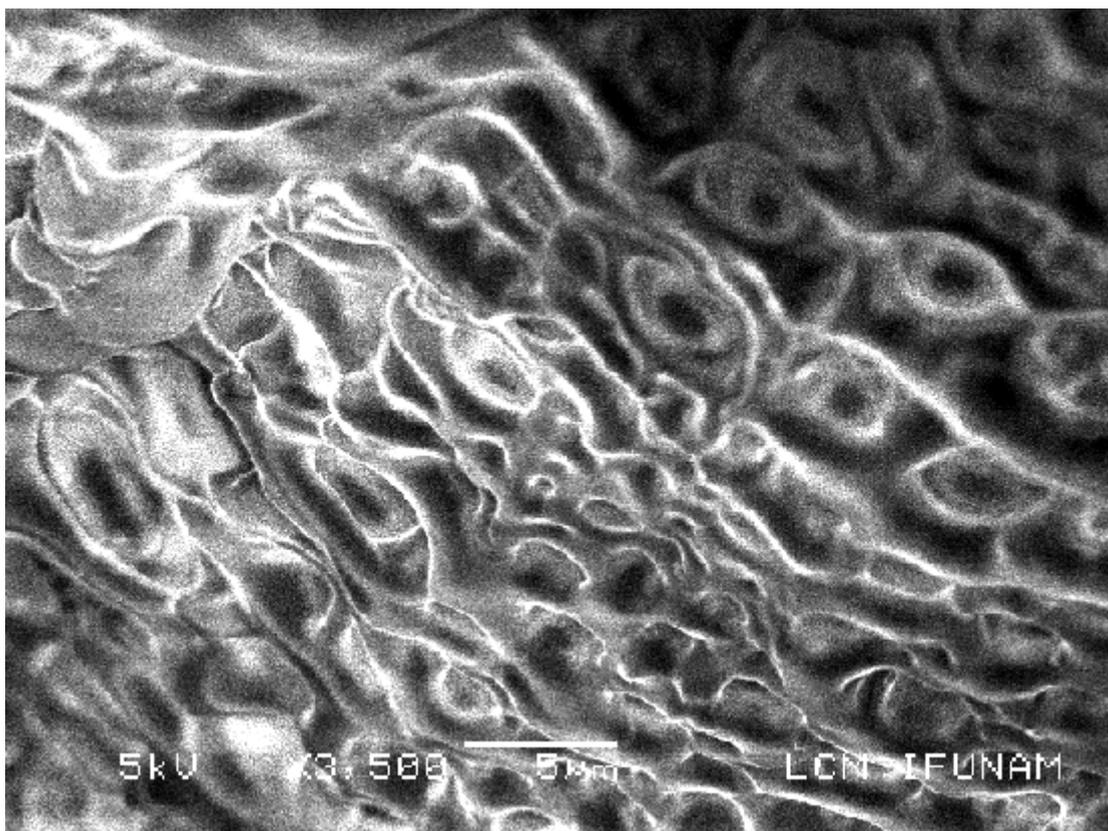


Figura 4.24. Imagen SEM del gel de SIPN 20% en metanol.

4.15 Inmovilización de Cu^{2+} .

Los tres sistemas sintetizados y la matriz de PAAc fueron probados para inmovilizar Cu^{2+} a diferentes pH.

El primer paso en la inmovilización es realizar las curvas de calibración, estas nos permitirán medir la concentración de cobre inmovilizado por los sistemas obtenidos.

En la Figura 4.25 se presentan las curvas de calibración a pH= 2.2, 3.0, 4.3 y 5.6. Estas curvas presentan una tendencia lineal como se esperaba.

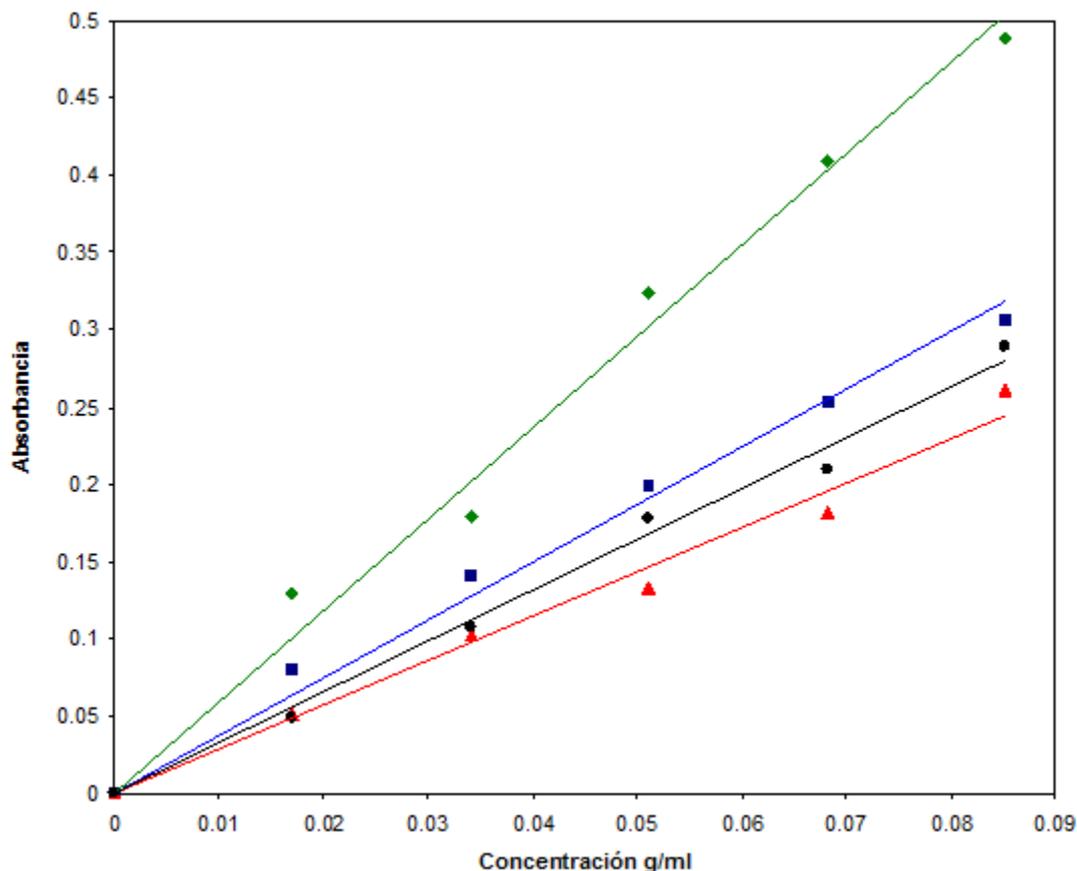


Figura 4.25. Curvas de calibración para inmovilizar Cu^{2+}
 (▲ pH=5.6, ● pH=2.2, ◆ pH=3, ■ pH=4.3).

En el caso del pH=4.3 los sistemas presentan buena respuesta al inmovilizar el Cu^{2+} . Las mediciones y resultados son hechas relativas a una cantidad fija de cobre (8.5 mg) para una concentración inicial de material de 0.1 M.

La inmovilización medida con espectroscopía UV-Vis es del 91% en promedio para todos los sistemas. Sin embargo, el sistema PAAc-g-A-ProOMe tiene una mejor respuesta en cuanto al tiempo de hinchamiento límite y estabilidad mecánica (mejor manipulación del material), sensibilidad al pH y a la temperatura, estas características lo

hacen el mejor sistema en comparación con las redes semi-interpenetradas y el hidrogel de PAAc-g-A-ProOMe.

Tabla 2. Inmovilización pH=4.3.

Sistema	Dosis	% Injerto	H L	pH crítico	mg Cu ²⁺	% INMoV
PAAc	10	99	48	5.3	7.7	91
PAAc-g-A-ProOMe	2	109	10	5.2	7.8	91
PAAc-g-PA-ProOMe	2	29	20	5.2	7.8	91
sIPN		20	20	5.2	7.8	91

Inmovilización de Cu²⁺ relativo al cobre inicial de 8.5 mg. H L es hinchamiento límite.

Para el pH=5.6 los sistemas sintetizados presentan una mayor inmovilización del ión cobre relativo a una muestra de cobre fija (5.8 mg). Se observa y comprueba la precipitación del cobre a este pH [48] por lo que las mediciones de inmovilización del cobre no deben pasar de pH 5.3.

La inmovilización medida con el aparato UV-Vis es del 98% en promedio para todos los sistemas. Nuevamente el sistema PAAc-g-A-ProOMe presenta mejores condiciones para la inmovilización de iones de cobre.

Tabla 3. Inmovilización pH=5.6.

Sistema	Dosis	% Injerto	H L	pH crítico	mg Cu ²⁺	% INMoV
PAAc	10	99	48	5.3	5.6	98
PAAc-g-A-ProOMe	10	141	10	5.2	5.6	98
PAAc-g-PA-ProOMe	6	41	20	5.2	5.6	98
sIPN		20	20	5.2	5.6	98

Inmovilización de Cu²⁺ relativo al cobre inicial de 5.8 mg. H L es hinchamiento límite.

En las figuras 4.26, 4.27 y 4.28 se observa el comportamiento de la inmovilización del ion cobre con respecto al pH. Las figuras muestran que a medida que el pH aumenta la concentración de cobre inmovilizada con respecto a la cantidad en mg de muestra de hidrogel.

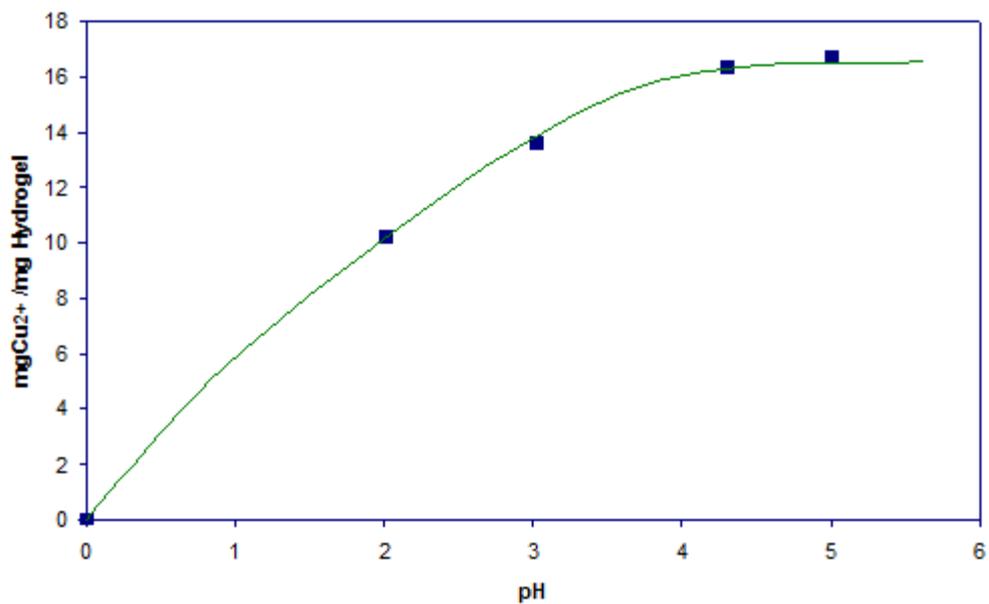


Figura 4.26. Curva de inmovilización del ion Cu^{2+} usando el sistema PAAc-g-A-ProOMe.

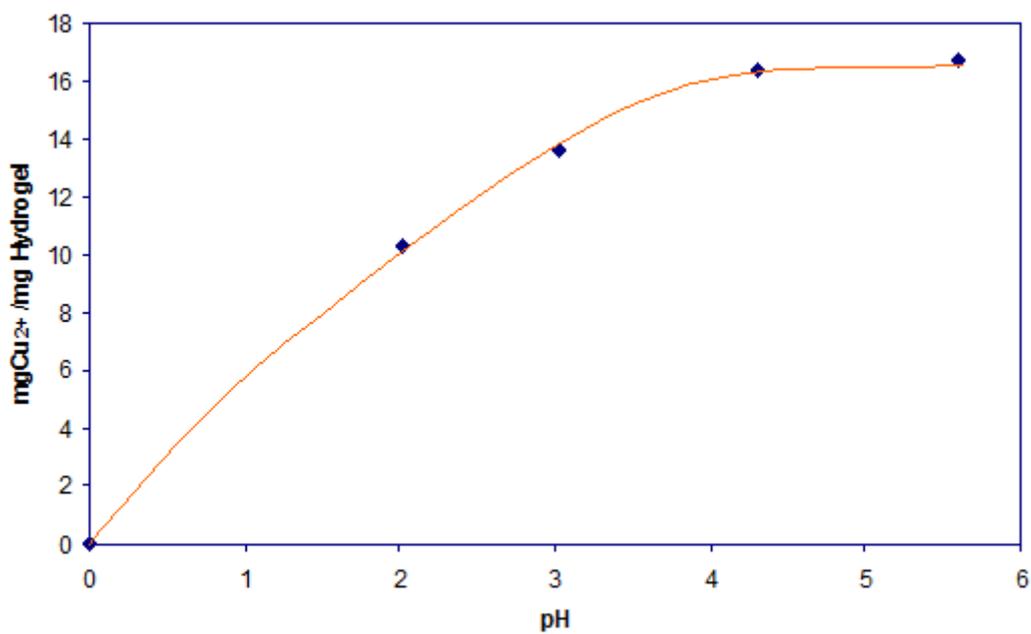


Figura 4.27. Curva de inmovilización del ion Cu^{2+} usando el sistema PAAc-g-PA-ProOMe.

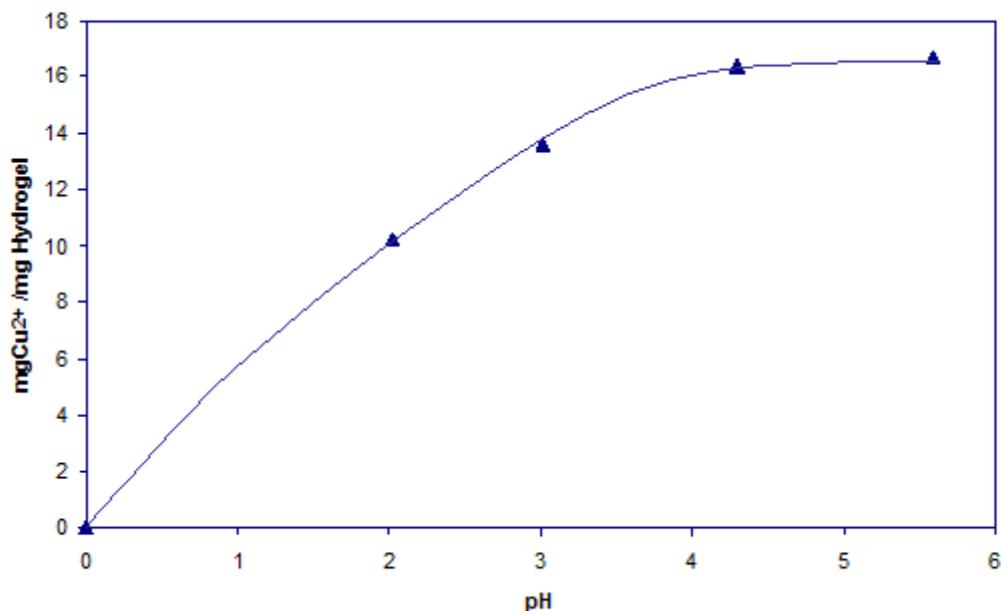


Figura 4.28. Curva de inmovilización del ion Cu^{2+} usando la red semi-interpenetrada.

Este comportamiento se debe en gran medida a los valores del pH crítico de cada sistema, el cual varía entre 4.5 y 5.5.

Conforme el sistema copolimérico (hidrogel) se sumerge en un medio acuoso cercano al $\text{pH} = 4.3$ la inmovilización crece sustancialmente.

El desprotonamiento del material permite primero el hinchamiento de la red polimérica y por otro lado la inmovilización del cobre por la cantidad de los grupos amina y OH presentes en el material.

El material que presenta mejores propiedades tanto térmicas, mecánicas (manipulación de las muestras durante el proceso de medición), tiempo respuesta al hinchamiento en soluciones acuosas, respuesta al pH y eficiente inmovilización del cobre es el copolímero de injerto PAAc-g-A-ProOMe.

Con el material PAAc-g-A-ProOMe se obtienen resultados satisfactorios en cada una de las pruebas a las que fue sometido, logrando tener un sistema aplicable a la inmovilización de otros metales pesados.

Capítulo 5. Conclusiones.

Se sintetizaron los hidrogeles de PAAc, además de los copolímeros de injerto de PAAc-g-A-ProOMe y de PAAc-g-PA-ProOMe con diferentes concentraciones (10 y 20 %) de acrilóil-L-prolina metil ester en metanol. Se elaboraron redes semi-interpenetradas (sIPN) a diferentes concentraciones del polímero PA-ProOMe en metanol. Se encontró que los sistemas sintetizados presentaron respuesta al pH y a la temperatura.

El porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles depende del porcentaje de injerto, de las interacciones tanto intermoleculares como intramoleculares de las cadenas poliméricas injertadas y del pH de las soluciones con que se realizan los hinchamientos. Se logro disminuir significativamente el tiempo de respuesta al hinchamiento del hidrogel de PAAc de 25 h a 12 h para el sistema PAAc-g-PA-ProOMe y las redes sIPN.

Se obtuvo un sistema con respuesta al hinchamiento de tan solo 10 h compuesto por apartir del monómero de A-ProOMe. Además de obtener el hinchamiento límite más rápido (10 h) para el sistema: PAAc-g-A-ProOMe.

Los copolímeros de injerto y redes semi-interpenetradas obtenidos presentan reversibilidad, por lo cual se conserva la respuesta al pH; los cuales presentan puntos críticos del pH entre 5 y 6, siendo para la matriz de PAAc entre 4 y 5.

El gel de PA-ProOMe 20% en metanol presenta un porcentaje de injerto e hinchamiento y resistencia térmica mayor que los otros sistemas, pero su estructura es endeble, frágil, cuando absorbe agua, es decir, el hidrogel es difícil de manipular durante las pruebas de hinchamiento. En cambio para los otros sistemas PAAc-g-A-ProOMe,

PAAc-g-PA-ProOMe a 10% en metanol y las redes semi-interpenetradas presentan mayor estabilidad al ser hinchadas y sometidas a diferentes pH.

Los sistemas de injerto de A-ProOMe y PA-ProOMe se comprobaron mediante la técnica de FTIR-ATR, observándose la presencia de las bandas de los grupos característicos sobre la matriz de PAAc y también las bandas principales de los materiales de injerto antes mencionados.

Mediante el análisis térmico se encontró las temperaturas de transición vítrea entre 70 y 130 °C y de estabilidad térmica entre 240 y 300 °C aproximadamente. Se encontraron sistemas resistentes a cambios térmicos, lo cuál es útil en el tratamiento de aguas residuales. Los estudios de microscopía electrónica de barrido muestran los cambios morfológicos que se producen al injertar el material de A-ProOMe y PA-ProOMe en el gel de PAAc.

Los materiales sintetizados en este trabajo se aplicaron en el estudio de la inmovilización de iones de cobre Cu^{2+} . Se empleó la técnica de espectroscopía (UV) a una longitud de onda de 745 nm para determinar la cantidad de cobre inmovilizado. Encontrándose una inmovilización del 91% al 98% con los copolímeros de injerto y las redes semi-interpenetradas.

El sistema que presenta mejores condiciones para inmovilizar iones de cobre es el PAAc-g-A-ProOMe, debido a que el tiempo de respuesta (hinchamiento límite) es la más corta; la cual es una característica importante tanto en el comportamiento del hidrogel en agua como en la inmovilización de iones metálicos.

Este tipo de materiales tanto de injerto copolimérico como el del tipo de redes semi o interpenetradas pueden ser usados para la inmovilización de otros metales pesados.

Los materiales sintetizados en este trabajo, muestran ser efectivos, fáciles de sintetizar, relativamente baratos y re-usables. Así mismo se agrega una gran ventaja los iones inmovilizados son recuperables haciendo que el material metálico y el sintetizado sea reutilizable. Estos materiales comparados con la diversidad de materiales reportados en la literatura prometen gran aplicación práctica [40-42 y 48, 49].

La finalidad de estos materiales sintetizados consiste en su aplicación en el tratamiento de aguas residuales, incluso rios o lagos contaminados con metales pesados nocivos para la salud de diferentes especies naturales; esto dependerá del pH y temperatura del medio. También es importante la reutilización de dichos metales y materiales de inmovilización.

Bibliografía.

- [1] S.S. Banerjee, D.H. Chen, J. Hazard. Mater. 147, 792, 2007.
- [2] A. Kortenkamp, M. Casadevall, S.P. Faux, A. Jenner, R.O.J. Shayer, N. Woodbrige, P. O'Brien, Arch. Biochem. Biophys, 329 (2) 196, 1996.
- [3] D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers, elsevier, third edition, pp. 129-172 and 189-200.
- [4] M. Chanda and Salil K. Roy, Handbook, Characteristics of Polymers, Plastics Technology, fourth edition, pp. 1-33 to 1-42. 2007.
- [5] J. R. Fried, Polymer Science and technology, Prentice Hall, second edition, chapter 1 and 2, 2003.
- [6] P. Bahadur, N. V Sastry, Principles of Polymers Science, Alpha Science International, pp. 151-155, 2005.
- [7] P. C. Painter, M. Coleman, Fundamentals of Polymers Science, second edition, CRC Press, pp. 271-292, 2000.
- [8] L. Clough and Shalobw, Irradiation of Polymers, ed. by Roeser, Wa Shun Hang, Americal Chemical Society, page 293. 1996.
- [9] A. Pikaev, R. Woods, Applied Radiation Chemistry, John Wiley & Sons Inc, U.S.A, 1992, cap 1, 1992.
- [10] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, New York, cap 1 and 2, 1962.
- [11] A. Charlesby, The Effecs of Radiation on Polymers, elsevier Applied Science, pp. 39-78, 1991.

- [12] E. Reichmains, C. W. Fran, J. H. O'Donnell and D. J. T. Hill, *Radiation Effects on Polymeric Materials*, American Chemical Society, 1993.
- [13] O. Güven, *Crosslinking and Scission in Polymer*", Kluwer Academic Publishers. Netherland, 1990.
- [14] M. P Stevens, *Polymer Chemistry*; University of Hartford, New York, cap 4, 1999.
- [15] M. Yoshida, H. Omichi, H. Kubota and R. Katakai, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 4, 223-228, 1993.
- [16] G.E. Seok, S. M. Hudson, *Stimuliti-Responsive Polymers and their bioconjugates*, *Prog, Polym. Sci*, 29, 1173-1222, 2004.
- [17] M. Yoshida, H. Omichi and R. Katakai, *Eur, Polym*, 28, 1141-1145, 1992.
- [18] V. Ya. Kabanov, *Radiation Chemistry of Smart Polymers*, *High Energy Chemistry*, 34, 203-211, 2000.
- [19] N. A. Plate, V. P. Shibayev, *Structure and Physical Properties of "comb-like" Polymers Science USSR*, 13, 466-483, 1971.
- [20] H. Gunzler, A. Williams, *Handbook of Analytical Techniques*, ed Jhon Wiley- VCH, Vol II, 2001.
- [21] F. E. Cervera, *Colección de espectros de infrarrojo*, *Química Analítica Instrumental II*, 2003.
- [22] Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, pp. 254-272, 1981.
- [23] T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymers Science*, Jhon Wiley & Sons Inc., New York, 1994.

- [24] J. Rätty, K. E. Peiponen, T. Asakura, UV-Visible reflection spectroscopy of liquids, Springer, Berlin, New York, 2004.
- [25] M.R. Silverstein, Spectrometric identification of organic compounds, Sixth Edition, Chapter 3, 1996.
- [26] G. O. Palacios, Funcionalización de películas de PTFE mediante el injerto binario de NIPAAm y AAc. Tesis de Doctorado. ICN, UNAM. 2004.
- [27] M. Yoshida, H. Omichi, H. Kubota and R. Katakai, Journal of Intelligent Material Systems and Structure, 4, 223-228, 1993.
- [28] M. Yoshida, A. Safranjan, H. Omichi and R. Katakai, Radiat. Phys, Chem, 46, 1053-1053, 1995.
- [29] M. Yoshida, A. Safranjan and H. Omichi, Macromolecules, 29, 2321-2323, 1996.
- [30] A. Hirokia, Y. Maekawab, M. Yoshidab, K. Kubotac, R. Katakaia, Polymer, 42, 1863–1867, 2001.
- [31] Polymer Networks: Principles of their Formation Structure and Properties, ed by R. F. T. Stepto, Blackie Academic & Professional, London, UK, cap 1, 2 and 6, 1998.
- [32] I. M. Campbell, Introduction to Synthetic Polymers, Oxford, cap 5, 2000.
- [33] B. Murphy, B. Hathaway, Coord. Chem. Rev. 243 (2003) 237.
- [34] S. Rengaraj, Y. Kim, C.K. Joo, J. Yi, J. Colloid Interface Sci. 273 (2004) 14.

- [35] C.A. Flemming, J.T. Trevors, *Water Air Soil Pollut.* 44 (1989) 143.
- [36] M. I. Shtilman, *Inmobilization on Polymers*, VSP, Utrecht, The Netherlands Tokyo, Japan, cap 2,1993.
- [37] K. Kadirvelu, C. Namasivayam, *Adv. Environ. Res*, 7, 471, 2003.
- [38] N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier, *Water Res*, 37, 3079, 2003.
- [39] Y. Zhou, H. Nie, C. Branford-White, Z. He, L. Zhu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 330, 29–37, 2009.
- [40] T. Shek, A. Ma, V. K. C. Lee, G. McKay, *Chemical Engineering Journal*, 146, 63–70, 2009.
- [41] C. Wanga, W. Choub, L. Chenc, S. Chang, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 344–350, 2009.
- [42] Y. Taoa, L. Yea, J. Pan, Y. Wang, B. Tang, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 718–722, 2009.
- [43] E. Jabbari, S. Nazari, *European Polymer Journal*, 36, 2685-2692, 2000.
- [44] Z. Ding, M. Yoshida, M. Asano, Z. Ma, H. Omichi and R. Katakai, *Radiat. Phys, Chem*, 44, 263-272, 1994.
- [45] M. Yoshida, A. Safranji, H. Omichi, M. Miyajima and R. Katakai, *Radiat. Phys, Chem*, 46, 181-183, 1995.
- [46] F. J. Illescas, *Hidrogeles de PAAc tipo peine, sintetizados mediante radiación gamma y estudio de sus propiedades de sensibilidad al pH y a la temperatura*, Tesis de Maestría, 2008.

[47] T. Aoki, M. Kawashima and H. Katono, *Macromolecules*, 27, 297, 1994.

[48] Anionic/Cationic Membranes obtained by a radiation grafting method for use in waste water treatment, National Center for Radiation Research and Technology, Egypt, 1996.

[49] S. Hasegawa, H. Ohashi, Y. Maekawa, R. Katakai, M. Yoshida, *Radiation Physics and Chemistry*, 72, 595–600, 2005.