



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DE INJERTO BINARIO (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm, (PP-g-4VP)-g-NIPAAm CON RESPUESTA A LA TEMPERATURA Y pH**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. HÉCTOR IVÁN MELÉNDEZ ORTIZ



TUTOR: Dr. Emilio Bucio Carrillo

AÑO: 2009

Esta tesis doctoral fue desarrollada en el Laboratorio de Macromoléculas perteneciente al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los avances de esta tesis doctoral se presentaron en los siguientes congresos internacionales:

**“2nd International Nuclear Chemistry Congress”**  
(Cancún, México 13-18 Abril, 2008).

**“Smart Coatings 2008 Symposium”**  
(Orlando, Florida, E.U.A, 27-29 Febrero, 2008).

**“International Symposium on Stimuli-Responsive Materials”** (Hattiesburg, Mississippi E.U.A. 30-31 Octubre, 2007).

**“IXth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials”** (Cracovia, Polonia 8-12 Julio, 2007).

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado en el programa de Ciencias Químicas de la UNAM así como por el apoyo económico recibido por medio del programa “Apoyos Integrales para la Formación de Doctores en Ciencias”. Finalmente por el otorgamiento de “Beca Mixta” para llevar acabo una estancia de investigación en “RIKEN Advanced Science Institute” en la ciudad de Wakoushi, zona metropolitana de Tokio, Japón.

A **DGAPA, UNAM** proyecto PAPIIT IN-200208 por el soporte económico otorgado.

Al **Dr. Emilio Bucio** por su apoyo y confianza en la dirección de este proyecto de investigación.

A los **miembros del jurado** por sus aportaciones y observaciones hechas a este trabajo.

Al **M. en C. Benjamín Leal, Fís. Francisco García, Sr. Salvador Ham** del ICN por el apoyo técnico para la realización de esta tesis.

Al personal del centro de cómputo del ICN por el soporte técnico durante mi estancia en el ICN: **Enrique Palacios, Martín Villafuente**.

A la **UNAM** y al **ICN** por abrirme sus puertas para llevar acabo los estudios de posgrado.

## DEDICATORIA

Al Dios todopoderoso **Jehová** por guiar mis caminos hacia el éxito y ayudarme a  
afrentar mis derrotas.

“Conocerme es lo mejor que me ha sucedido”

A mis padres: Sr. **Anastasio Meléndez** y Sra. **Cayetana Ortiz de Meléndez**

“Gracias por su comprensión para llevar a cabo este proyecto de mi vida”

A mis hermanos: **Rubén, Alejandro, Angélica y Verónica.**

“Gracias por su cariño, saben que es recíproco”

A mis sobrinos: **Leonardo, Yessica, Yahir, Jocelyn.**

A mi **tía Beso** por su cariño inolvidable

“Vivo y disfruto cada día por ti”

A las siguientes personas, en orden en que las conocí: M. en C. **Alejandro Dorazco,**

Ing. **Michael Forest,** Dr. en Arq. **Iván San Martín.**

“Gracias por compartir una parte de mi vida con ustedes”

A mis amigas de la Facultad de Ciencias Químicas en Saltillo, Coahuila: **Elda Laura**

**Castillo, Merary Ontiveros, Rossana Gómez, Paloma Romo, Eloisa Becerra,**

**Geraldina Rodríguez, Amy Savage, Conny García.**

“Gracias por todas las anécdotas divertidas que vivimos y que espero sigamos viviendo”

INDICE GENERAL

ÍNDICE.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
SIMBOLOGÍA.....	XI
RESUMEN.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. GENERALIDADES.....	3
2.1 Polímeros.....	3
2.2 Copolímeros.....	3
2.2.1 Copolímeros alternantes.....	3
2.2.2 Copolímeros al azar.....	4
2.2.3 Copolímeros de bloque.....	4
2.2.4 Copolímeros de injerto.....	4
2.3 Técnicas para la obtención de copolímeros de injerto .....	6
2.3.1 Injerto por radiación ionizante.....	6
2.3.2 Injerto por activación química.....	9
2.3.3 Injerto fotoquímico.....	10
2.3.4 Injerto inducido por plasma.....	10
2.3.5 Injerto enzimático.....	10
2.4 Interacción de la radiación con la materia.....	11
2.4.1 Partículas alfa.....	11
2.4.2 Partículas beta.....	12
2.4.3 Radiación gamma.....	12
2.4.4 Efecto fotoeléctrico.....	12
2.4.5 Efecto Compton.....	13
2.4.6 Producción de Pares.....	14

2.4.7 Unidades de interacción de la radiación ionizante con la materia.....	14
2.5 Técnicas de caracterización.....	15
2.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	15
2.5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	16
2.5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	17
2.5.4 Ángulo de contacto.....	19
3. ANTECEDENTES.....	21
3.1 Modificación de polímeros mediante radiación gamma.....	21
3.1.1 Injerto.....	21
3.1.2 Entrecruzamiento.....	22
3.1.3 Degradación.....	23
3.1.4 Modificación de polipropileno (PP).....	23
3.2 Polímeros con respuesta a estímulos externos (“polímeros inteligentes”).....	24
3.2.1 Hidrogeles.....	25
3.2.2 Micelas.....	25
3.2.3 Modificación superficial de polímeros.....	26
3.3 Polímeros con respuesta a la temperatura.....	26
3.3.1 LCST (Lower Critical Solution Temperature).....	27
3.3.2 UCST (Upper Critical Solution Temperature).....	27
3.3.3 Poli ( <i>N, N'</i> -dimetilaminoetilmetacrilato) (P(DMAEMA)).....	27
3.3.4 Poli ( <i>N</i> -isopropilacrilamida) (P(NIPAAm)).....	28
3.4 Polímeros con respuesta al pH.....	29
3.4.1 Poli ( <i>N, N'</i> -dimetilaminoetilmetacrilato) (P(DMAEMA)).....	29
3.4.2 Poli (4-Vinilpiridina) (P(4VP)).....	29
3.5 Polímeros con respuesta a temperatura y pH.....	30
3.6 Síntesis y aplicaciones de copolímeros con respuesta a estímulos externos.....	30
3.6.1 Síntesis y aplicaciones de copolímeros de P(DMAEMA).....	30
3.6.2 Síntesis y aplicaciones de copolímeros de P(4VP).....	32
3.6.3 Síntesis y aplicaciones de copolímeros de P(NIPAAm).....	33

<b>4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....</b>	<b>36</b>
4.1 Hipótesis.....	36
4.2 Objetivos.....	36
4.2.1 Objetivo general.....	36
4.2.2 Objetivos particulares.....	36
<b>5. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
5.1 Material y Reactivos.....	37
5.2 Síntesis de PP-g-DMAEMA y PP-g-4VP por el método directo.....	37
5.3 Síntesis de (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm por el método de preirradiación oxidativa.....	40
5.4 Pruebas de hinchamiento.....	41
5.4.1 Determinación del tiempo de hinchamiento límite.....	41
5.4.2 Determinación de la LCST.....	41
5.4.3 Determinación de pH crítico.....	42
5.5 Caracterización mediante Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	42
5.6 Caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	43
5.6.1 Determinación de LCST mediante DSC.....	44
5.7 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	44
5.8 Ángulo de Contacto.....	45
5.8.1 Determinación de la LCST.....	46
5.8.2 Determinación de pH crítico.....	47
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>48</b>
6.1 Síntesis del copolímero de injerto binario (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.....	48
6.1.1 Síntesis de PP-g-DMAEMA por el método directo.....	48
6.1.2 Síntesis de (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm por el método de preirradiación oxidativa.....	49
6.2 Pruebas de hinchamiento.....	53
6.2.1 Determinación del tiempo de hinchamiento límite.....	53



6.2.2 Determinación de LCST.....	53
6.2.3 Determinación de pH crítico.....	61
6.3 Caracterización del copolímero (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.....	64
6.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	64
6.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	65
6.3.2.1 Determinación de LCST mediante DSC.....	66
6.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	68
6.3.4 Ángulo de Contacto.....	69
6.3.4.1 Determinación de la LCST.....	69
6.3.4.2 Determinación de pH crítico.....	70
6.4 Síntesis del copolímero de injerto binario (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.....	71
6.4.1 Síntesis de PP-g-4VP por el método directo.....	71
6.4.2 Síntesis de (PP-g-4VP)-g-NIPAAm por el método de preirradiación oxidativa.....	71
6.5 Pruebas de hinchamiento.....	76
6.5.1 Determinación del tiempo de hinchamiento límite.....	76
6.5.2 Determinación de la LCST.....	77
6.5.3 Determinación del pH crítico.....	80
6.6 Caracterización del copolímero de injerto (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.....	82
6.6.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	82
6.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	83
6.6.2.1 Determinación de LCST mediante DSC.....	85
6.6.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	85
6.6.4 Ángulo de Contacto.....	86
6.6.4.1 Determinación de la LCST.....	86
6.6.4.2 Determinación de pH crítico.....	87
 7. CONCLUSIONES.....	 88
 8. REFERENCIAS.....	 90

## INDICE DE FIGURAS

## CAPÍTULO 2. GENERALIDADES

<b>Figura 1.</b> Representación de un copolímero alternante.....	3
<b>Figura 2.</b> Representación de un copolímero al azar.....	4
<b>Figura 3.</b> Representación de un copolímero por bloques.....	4
<b>Figura 4.</b> Representación de un copolímero de injerto.....	4
<b>Figura 7.</b> Proceso de injerto llevado acabo por el método directo.....	8
<b>Figura 8.</b> Proceso de injerto llevado acabo por el método de preirradiación oxidativa.....	9
<b>Figura 9.</b> Proceso de injerto llevado acabo por el método de preirradiación.....	9
<b>Figura 10.</b> Representación del efecto fotoeléctrico.....	13
<b>Figura 11.</b> Representación del efecto Compton.....	13
<b>Figura 12.</b> Representación de la producción de pares.....	14
<b>Figura 13.</b> Representación esquemática de un equipo de IR.....	15
<b>Figura 14.</b> Representación esquemática de un equipo de DSC.....	16
<b>Figura 15.</b> Representación esquemática de una termobalanza de TGA.....	18

## CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES.

<b>Figura 1.</b> Proceso de injerto en un solo paso.....	22
<b>Figura 2.</b> Proceso de injerto en dos pasos.....	22
<b>Figura 3.</b> Proceso de entrecruzamiento.....	23
<b>Figura 4.</b> Proceso de degradación.....	23
<b>Figura 5</b> Representación de un hidrogel.....	25
<b>Figura 6.</b> Representación de una micela.....	25
<b>Figura 7.</b> Representación de una matriz modificada.....	26
<b>Figura 8.</b> Estructura molecular de <i>N,N'</i> -dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA).....	28
<b>Figura 9.</b> Estructura molecular de <i>N</i> -isopropilacrilamida (NIPAAm).....	29
<b>Figura 10.</b> Estructura molecular de 4-Vinilpiridina (4VP).....	30

**CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL.**

**Figura 1.** Fuente de  $^{60}\text{Co}$  Gamma Beam (651 PT, Nordion International).....38

**Figura 2.** Metodología para llevar acabo el injerto por el método directo.....39

**Figura 3.** Metodología para llevar acabo el injerto por el método de preirradiación oxidativa.....40

**Figura 4.** Espectrofotómetro de IR.....42

**Figura 5.** Calorímetro diferencial de barrido.....43

**Figura 6.** Equipo para el análisis termogravimétrico.....45

**Figura 7.** Equipo para la medición del ángulo de contacto.....46

**CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

**Figura 1.** Efecto de la dosis de irradiación en función del porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA.....49

**Figura 2.** Evolución del porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA 100% con respecto al tiempo de reacción.....50

**Figura 3.** Dependencia del porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA 100% con respecto a la concentración del monómero.....51

**Figura 4.** Tiempo de hinchamiento límite para PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.....53

**Figura 5.** Determinación de la LCST en agua destilada para PP-g-DMAEMA.....54

**Figura 6.** Dependencia del porcentaje de hinchamiento con respecto a la temperatura en agua destilada para (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.....54

**Figura 7.** Determinación de LCST en agua destilada para (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.....55

**Figura 8.** Determinación de la LCST en agua destilada para PP-g-DMAEMA y para el copolímero de injerto binario a diferentes porcentajes de NIPAAm.....56

**Figura 9.** Determinación de LCST para PP-g-DMAEMA en agua destilada y medio básico.....57

**Figura 10.** Efecto del pH sobre la LCST para (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm en agua destilada y en medio básico.....57

<b>Figura 11.</b> Efecto del pH en la capacidad de respuesta del P(NIPAAm) a la temperatura en (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm en agua destilada y en medio básico.....	<b>58</b>
<b>Figura 12.</b> Comportamiento en medio ácido de PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.....	<b>59</b>
<b>Figura 13.</b> Dependencia del porcentaje de hinchamiento con respecto a la temperatura en medio ácido para (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm .....	<b>61</b>
<b>Figura 14.</b> Determinación del pH crítico a temperatura ambiente para PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm a diferentes porcentajes de NIPAAm.....	<b>62</b>
<b>Figura 15.</b> Determinación del pH crítico a 50 °C para PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm a diferentes porcentajes de NIPAAm.....	<b>63</b>
<b>Figura 16.</b> Espectros de FTIR-ATR de (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm, NIPAAm, DMAEMA, PP.....	<b>64</b>
<b>Figura 17.</b> Termograma de DSC para (PP-g-DMAEMA 87 %)-g-NIPAAm 28 %.....	<b>67</b>
<b>Figura 18.</b> Dependencia del flujo de calor con respecto a la temperatura para (PP-g-DMAEMA 100 %)-g-NIPAAm 200 %.....	<b>67</b>
<b>Figura 19.</b> Determinación de la LCST para PP-g-DMAEMA mediante ángulo de contacto.....	<b>69</b>
<b>Figura 20.</b> Dependencia del ángulo de contacto con respecto a la temperatura para (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.....	<b>70</b>
<b>Figura 21.</b> Determinación del pH crítico mediante ángulo de contacto para PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.....	<b>71</b>
<b>Figura 22.</b> Porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP como una función de la dosis de irradiación.....	<b>72</b>
<b>Figura 23.</b> Efecto de la dosis de irradiación sobre el % de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP .....	<b>73</b>
<b>Figura 24.</b> Evolución del porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP con respecto al tiempo de reacción.....	<b>73</b>
<b>Figura 25.</b> Porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP como una función del tiempo de reacción.....	<b>74</b>
<b>Figura 26.</b> Dependencia del porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP con respecto a su concentración.....	<b>74</b>

<b>Figura 27.</b> Tiempo de hinchamiento límite para PP-g-4VP y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.....	<b>76</b>
<b>Figura 28.</b> Determinación de la LCST en agua destilada para (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.....	<b>77</b>
<b>Figura 29.</b> Determinación de la LCST en agua destilada para (PP-g-4VP)-g-NIPAAm a diferente contenido de NIPAAm.....	<b>77</b>
<b>Figura 30.</b> Efecto del pH sobre la LCST para (PP-4VP)-g-NIPAAm en agua destilada y medio básico a diferente porcentaje de NIPAAm.....	<b>78</b>
<b>Figura 31.</b> Porcentaje de hinchamiento como una función de la temperatura en medio ácido para PP-g-4VP y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.....	<b>79</b>
<b>Figura 32.</b> Determinación de LCST en medio ácido para (PP-g-4VP 94 %)-g-NIPAAm 318 %.....	<b>80</b>
<b>Figura 33.</b> Determinación del pH crítico a temperatura ambiente para (PP-g-4VP) y el copolímero de injerto binario a diferentes porcentaje de NIPAAm.....	<b>81</b>
<b>Figura 34.</b> Porcentaje de hinchamiento como una función del pH a 50 °C para (PP-g-4VP)-g-NIPAAm a diferente contenido de NIPAAm.....	<b>82</b>
<b>Figura 35.</b> Espectros de FTIR-ATR de (PP-g-4VP)-g-NIPAAm, NIPAAm, 4VP, PP.....	<b>83</b>
<b>Figura 36.</b> Termograma de DSC para (PP-g-4VP 68 %)-g-NIPAAm 259 %.....	<b>85</b>
<b>Figura 37.</b> Determinación de la LCST mediante ángulo de contacto para (PP-g-4VP 80 %)-g-NIPAAm 34 %.....	<b>87</b>
<b>Figura 38.</b> Determinación del pH crítico mediante ángulo de contacto para PP-g-4VP y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.....	<b>87</b>

**ÍNDICE DE ESQUEMAS**

**Esquema 1.** Mecanismo del proceso de injerto de DMAEMA en PP mediante el método directo.....**48**

**Esquema 2.** Mecanismo del proceso de injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA por el método de preirradiación oxidativa.....**52**

**Esquema 3.** Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de hinchamiento en agua.....**56**

**Esquema 4.** Comportamiento de (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm en H<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.**59**

**Esquema 5** Representación de la interacción de los contraiones citrato con las cadenas de P(DMAEMA).....**60**

**Esquema 6.** Formación de puentes de hidrógeno entre P(DMAEMA) y P(NIPAAm).....**63**

**Esquema 7.** Mecanismo del proceso de injerto de 4VP en PP por el método directo....**72**

**Esquema 8.** Mecanismo del proceso de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP por el método de preirradiación oxidativa.....**76**

ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Propiedades térmicas de PP, P(DMAEMA), P(NIPAAm) y PP-g-DMAEMA.....65

**Tabla 2.** Propiedades térmicas del copolímero de injerto binario a diferente contenido de NIPAAm.....66

**Tabla 3.** Resultados del análisis termogravimétrico para PP, P(DMAEMA), P(NIPAAm) y el copolímero de injerto PP-g-DMAEMA.....68

**Tabla 4.** Análisis termogravimétrico para el copolímero de injerto binario a diferente contenido de NIPAAm.....69

**Tabla 5.** Propiedades térmicas de PP, P(4VP), P(NIPAAm) y PP-g-4VP.....84

**Tabla 6.** Propiedades térmicas del copolímero de injerto binario con diferente contenido de NIPAAm.....84

**Tabla 7.** Resultados del análisis termogravimétrico para PP, P(4VP), P(NIPAAm) y el copolímero de injerto PP-g-4VP.....86

**Tabla 8.** Análisis termogravimétrico para el copolímero de injerto binario con diferente contenido de NIPAAm.....86

**SIMBOLOGIA**

<b>A</b>	Absorbancia.
<b>AAm</b>	Acrilamida.
<b>cm</b>	Centímetros.
<b><math>\Delta G_{dis}</math></b>	Energía libre de disolución.
<b><math>\Delta H_{dis}</math></b>	Entalpía de disolución.
<b><math>\Delta S_{dis}</math></b>	Entropía de disolución.
<b>DMAEMA</b>	<i>N, N'</i> -dimetilaminoetilmetacrilato.
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido.
<b>EAAm</b>	Etilacrilamida.
<b>kg</b>	Kilogramo.
<b>kGy</b>	Kilogray.
<b>G</b>	Rendimiento radioquímico.
<b>Gy</b>	Gray.
<b>HCl</b>	Ácido clorhídrico.
<b>HEMA</b>	2-hidroxietilmetacrilato.
<b>LCST</b>	Lower critical solution temperature.
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	Perclorato de litio.
<b>LiNO<sub>3</sub></b>	Nitrato de litio.
<b>MBAAm</b>	<i>N, N</i> -metilénbisacrilamida.
<b>mg</b>	Miligramos.
<b>min</b>	Minutos.
<b>Mn</b>	Peso molecular promedio en número.
<b>NaCl</b>	Cloruro de sodio.
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	Fosfato de sodio dibásico anhidro.
<b>NIPAAm</b>	<i>N</i> -isopropilacrilamida.
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio.
<b>nm</b>	Nanómetros.
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno.
<b>PAAc</b>	Poli(ácidoacrílico).
<b>P(DMAEMA)</b>	Poli( <i>N, N'</i> -dimetilaminoetilmetacrilato).
<b>PE</b>	Polietileno.
<b>PEG</b>	Polietilenglicol.



<b>PEO</b>	Poli(oxido de etileno).
<b>PETP</b>	Polietilenfteretalato.
<b>PMVP</b>	Poli(2-metil-5-vinilpiridina).
<b>P(NIPAAm)</b>	Poli(N-isopropilacrilamida).
<b>PP</b>	Polipropileno.
<b>PTFE</b>	Politetraflouroetileno.
<b>PVC</b>	Policloruro de vinilo.
<b>P(2VP)</b>	Poli(2-vinilpiridina).
<b>P(4VP)</b>	Poli(4-vinilpiridina).
<b>PyMeA</b>	1-pirenmetilamina.
<b>R</b>	Roentgen.
<b>T</b>	Temperatura.
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transición vítrea.
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusión.
<b>UCST</b>	Upper critical solution temperature.
<b>µm</b>	Micrometros.
<b>UV</b>	Ultravioleta.
<b>VP</b>	Vinilpirrolidona.
<b>4VP</b>	4-vinilpiridina.

## RESUMEN

En este trabajo dos nuevos copolímeros de injerto binario fueron sintetizados empleando radiación gamma proveniente de una fuente de cobalto sesenta ( $^{60}\text{Co}$ ).

Para la síntesis de dichos copolímeros, primeramente se llevo acabo el injerto de *N, N'*-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) en polipropileno (PP) por el método de irradiación directa a dosis de 10 y 5 kGy obteniendo porcentajes de injerto de 100 y 50 respectivamente, mientras que porcentajes de injerto de 80 y 30 (dosis de 10 y 5 kGy respectivamente) fueron obtenidos cuando se llevo acabo el injerto de 4-vinilpiridina (4VP) en PP por el mismo método. Posteriormente, se injerto *N*-isopropilacrilamida (NIPAAm) en PP-g-DMAEMA por el método de preirradiación oxidativa a dosis entre 20 y 100 kGy mientras que el injerto de NIPAAm en PP-g-4VP fue llevado acabo con dosis de 5 a 100 kGy por el mismo método. La dependencia de la dosis de irradiación, temperatura, tiempo de reacción y concentración de monómero sobre los porcentajes de injerto de NIPAAm mostró un comportamiento diferente en la síntesis de ambos copolímeros de injerto binario: (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.

Los copolímeros de injerto fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los espectros de infrarrojo mostraron las típicas bandas de estiramientos y torsiones de cada uno de los componentes de los copolímeros de injerto sugiriendo la formación de dichos copolímeros. Por otro lado, los resultados obtenidos de las técnicas de TGA y DSC indicaron que las propiedades físicas (tales como, estabilidad térmica, punto de fusión) de la matriz polimérica (PP) no varían significativamente después de llevar acabo los procesos de injerto. La “Lower Critical Solution Temperature” (LCST por sus siglas en ingles) y el pH crítico (es decir, la respuesta a la temperatura y pH respectivamente) de los copolímeros de injerto fueron determinados mediante la técnica de ángulo de contacto y pruebas de hinchamiento. Además la LCST fue determinada mediante DSC. Por otro lado, para ambos copolímeros (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm una “Upper Critical Solution Temperature” (UCST por sus siglas en ingles) fue encontrada en medio ácido debida al DMAEMA y a la 4VP respectivamente mediante el estudio de pruebas de hinchamiento.

Dos nuevos sistemas poliméricos: (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm con respuesta a la temperatura (comportamiento de LCST y UCST) y pH fueron sintetizados y caracterizados. Conjuntamente, se obtuvo un copolímero de injerto con dos LCST en el caso de (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm debidas al DMAEMA y NIPAAm. Además ambos copolímeros conservaron las propiedades físicas de la matriz polimérica (PP). Todas estas propiedades hacen a éstos copolímeros de injerto binario muy versátiles entre los materiales con respuesta a la temperatura y pH.

---

---

**ABSTRACT**

In this work two new binary graft copolymers were synthesized by using gamma radiation of a sixty cobalt source ( $^{60}\text{Co}$ ).

In order to prepare these copolymers, *N*, *N'*-dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) was grafted onto polypropylene (PP) by mutual irradiation technique at dose of 10 and 5 kGy obtaining grafting yield around 100 and 50 % respectively whereas grafting yield of 80 and 30 % ( at dose of 10 and 5 kGy respectively) were obtained when 4-vinylpyridine (4VP) was grafted onto PP. Then, grafting of NIPAAm onto PP-g-DMAEMA was carried out by oxidative pre-irradiation method with doses from 20 to 100 kGy while grafting of NIPAAm onto PP-g-4VP was carried out with doses from 5 to 100 kGy by the same method. Dependence of irradiation dose, temperature, reaction time, and monomer concentration on grafting yield of NIPAAm showed a different behaviour during the synthesis of both binary graft copolymers: (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.

Graft copolymers were characterized by infrared spectroscopy (FTIR-ATR), thermogravimetric analysis (TGA), and differential scanning calorimetry (DSC). Infrared spectra showed stretching and bending typical bands for each one of the components suggesting the formation of graft copolymers. In the other hand, the obtained results from TGA and DSC techniques indicated that physical properties (such as, thermal stability, melting point) of polymeric matrix (PP) do not varied significantly after graft processes. “Lower Critical Solution Temperature” (LCST) and critical pH point (response to temperature and pH respectively) of graft copolymers were determined by water contact angle technique and percent swelling measurements. The LCST was also determined by DSC. In the other hand, for both copolymers (PP-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm an “Upper Critical Solution Temperature” (UCST) was found in acidic medium due to DMAEMA and 4VP respectively by percent swelling measurements.

Two new polymeric systems: (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm with response to temperature (LCST and UCST behaviours) and pH were synthesized and characterized. Also, (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm showed two LCST. These properties give to binary graft copolymers a high versatility among thermal-pH sensitive polymers.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Las macromoléculas, en general, son componentes básicos en la vida de cualquier sistema orgánico. Dado su valor científico e industrial se han desarrollado polímeros sintéticos con la finalidad de igualar a los biopolímeros así como también las propiedades de los mismos. Recientemente se ha puesto atención en los copolímeros de injerto, en especial a los llamados “polímeros “inteligentes” debido a su potencial aplicación en biotecnología, inmovilización de biocompuestos, liberación controlada de fármacos, cromatografía, etc.

El término “polímeros inteligentes” se refiere a aquellos sistemas poliméricos que presentan cambios físicos y /o químicos en respuesta a pequeños estímulos externos físicos tales como: temperatura, luz, campo eléctrico, campo magnético, estrés mecánico ó químicos como: pH, factores iónicos y agentes químicos. Dichos sistemas poliméricos son capaces de reconocer el estímulo como una señal, cuantificar la magnitud de esta señal y entonces cambiar sus propiedades en respuesta directa al estímulo. Estos estímulos provocan un cambio en las interacciones entre las cadenas del polímero ó entre las cadenas poliméricas y el disolvente a niveles moleculares.

Algunos sistemas han sido desarrollados para combinar dos ó más mecanismos estímulo-responsivos en un sistema polimérico, por ejemplo, los sistemas sensibles a la temperatura que pueden responder también a cambios de pH.

La temperatura es el estímulo más usado en los sistemas poliméricos “inteligentes”. Una de las propiedades que hacen especiales a los polímeros inteligentes a los cambios de temperatura, es la presencia de una temperatura de solución crítica mínima (Lower Critical Solution Temperature LCST por sus siglas en inglés). La LCST es la temperatura a la cual las fases de polímero y solución son alteradas en función de su composición. Entre los polímeros con respuesta a temperatura, se encuentran la poli(*N*-isopropilacrilamida) P(NIPAAm) que presenta una LCST alrededor de 32 ° C, esta particularidad le brinda un gran potencial para ser empleada en la liberación controlada de medicamentos, biomateriales, en procesos de separación, etc.

Por otro lado, es conocido que los polímeros de poli(*N, N'*-dimetilaminoetilmetacrilato) P(DMAEMA) y poli(4-vinilpiridina) P(4-VP) presentan respuesta a pequeños cambios en el pH, (en el caso de P(DMAEMA) además presenta respuesta a la temperatura). Esto se debe a que estos polímeros constan de grupos ionizables (grupos amino) que pueden aceptar y donar protones en respuesta a un cambio en el pH.

Sin embargo, estos polímeros presentan ciertas desventajas, como por ejemplo, tienen propiedades mecánicas pobres. Realizar el injerto de éstos monómeros sobre matrices poliméricas hidrofóbicas y mecánicamente durables (como el PP) podría eliminar esta desventaja. El polipropileno (PP) presenta buenas propiedades mecánicas, posee una resistencia a alteraciones causadas por el medio ambiente y es inerte a muchos ambientes químicos.

Finalmente, la preparación de polímeros que sean capaces de imitar las propiedades físicas y químicas de los materiales naturales requiere la modificación de las propiedades de dichos polímeros. Para llevar a cabo dicha modificación existen varios métodos entre los cuales se encuentra la radiación ionizante (radiación gamma), éste último, es uno de los más prometedores debido a su gran penetración en la matriz polimérica y a la formación uniforme de sitios activos que inician el injerto a través de toda la matriz polimérica. La radiación ionizante de polímeros conduce a la formación de intermediarios muy reactivos: radicales libres, iones y moléculas excitadas. Éstas son las fuentes de otras transformaciones químicas dando por resultado cambios fundamentales en la estructura química y por lo tanto en las propiedades de los polímeros. El grado de esas transformaciones depende de la naturaleza del polímero, de las condiciones de reacción y del tratamiento que se le dé antes y después de la irradiación.

Así, el injerto de P(DMAEMA), P(4VP) y P(NIPAAm) en películas de PP mediante radiación gamma resulta ser un método conveniente y eficiente para la obtención de copolímeros de injerto inteligentes.

## CAPÍTULO 2. GENERALIDADES

### 2.1 Polímeros.

Los polímeros naturales y sintéticos son moléculas esenciales para nuestra existencia y bienestar ya que son principales constituyentes de nuestra comida (almidón, proteínas, etc.) y en nuestra vida diaria (electrodomésticos, muebles, computadoras, automóviles etc.). Los polímeros se producen por la unión en secuencia de cientos de miles de moléculas denominadas monómeros, una unidad después de la otra, para formar largas cadenas de las formas más diversas.

### 2.2 Copolímeros.

Cuando un polímero se forma por medio de uniones entre sí de un solo monómero, se le conoce como homopolímero. Un copolímero es una macromolécula compuesta por dos o más unidades repetitivas distintas, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos. Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Al variar las proporciones de los monómeros, las propiedades de los copolímeros varían también de manera que el proceso de copolimerización permite hasta cierto punto sintetizar polímeros con propiedades y características deseadas.

#### 2.2.1 Copolímeros alternantes.

Cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado, el polímero es denominado copolímero alternante (Fig. 1).



*Figura 1. Representación de un copolímero alternante.*



**2.2.2 Copolímeros al azar.**

En un copolímero al azar, los dos monómeros pueden seguir cualquier orden (Fig. 2).



*Figura 2. Representación de un copolímero al azar.*

**2.2.3 Copolímeros de bloque.**

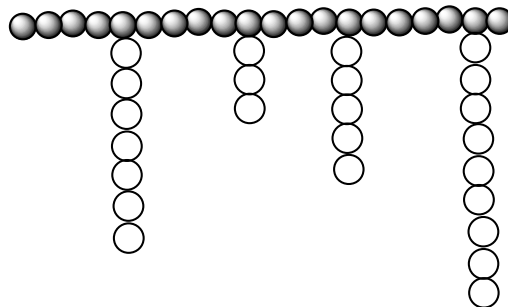
En un copolímero de bloque, las cadenas poliméricas están formadas por largas secuencias (bloques) de una misma unidad monomérica covalentemente unidas a otra larga secuencia de otra unidad monomérica diferente. Los bloques pueden estar conectados en diversas formas, como por ejemplo dibloques o tribloques. Un copolímero dibloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos (Fig. 3).



*Figura 3. Representación de un copolímero por bloques.*

**2.2.4 Copolímeros de injerto.**

Se tiene un copolímero de injerto cuando las cadenas de un polímero formado a partir de un monómero se encuentran injertadas en una matriz polimérica. Una característica de estos copolímeros es que presentan las propiedades de los polímeros que lo componen.



*Figura 4. Representación de un copolímero de injerto.*

La síntesis de un copolímero de injerto requiere la formación de un centro reactivo sobre una matriz polimérica en la presencia de un monómero polimerizable. La mayoría de los métodos para sintetizar copolímeros de injerto involucra la polimerización vía radicales libres. La copolimerización mediante injerto puede ser llevada a cabo en un sistema homogéneo ó heterogéneo dependiendo si la matriz polimérica es soluble o insoluble en el monómero y disolvente empleados. El injerto puede proceder como se ilustra a continuación:

- a) Un sitio activo generado sobre la matriz polimérica ( $P_1$ ) inicia la etapa de propagación agregando moléculas de monómero ( $M$ ) y de esta manera formar el copolímero de injerto (Fig. 5).

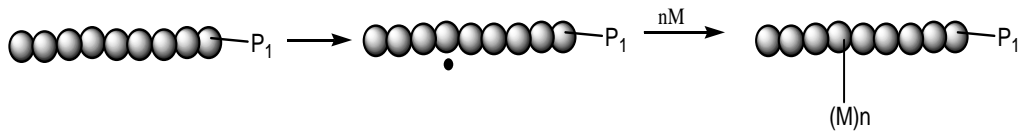


Figura 5.

- b) Una cadena polimérica en la etapa de propagación ( $P_2$ ) que reacciona con el radical libre formado sobre la matriz polimérica ( $P_1$ ) (Fig. 6).

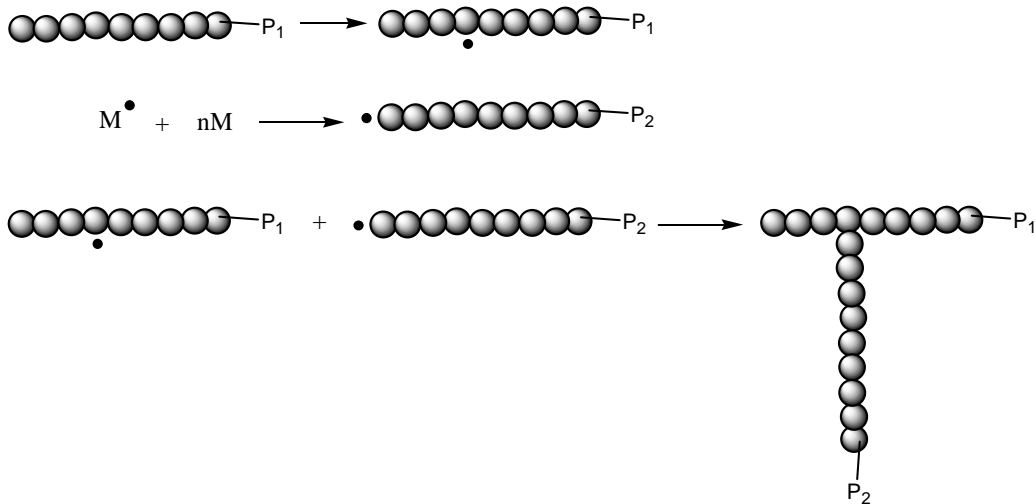


Figura 6.

Durante la síntesis de un copolímero de injerto se asume que: los injertos sobre la matriz polimérica son al azar; cada segmento de la matriz polimérica tiene la misma probabilidad de ser injertada (un segmento es definido como la parte de la matriz polimérica en la cual solo un injerto puede ser llevado a cabo); la probabilidad de que

ocurra un nuevo injerto sobre la matriz polimérica no es afectada por las cadenas poliméricas injertadas previamente.

La eficiencia del injerto depende de las reacciones en competencia por el radical iniciador entre el monómero, disolvente y la matriz polimérica. Además, si la terminación ocurre a través de dos cadenas poliméricas en crecimiento, la eficiencia de injerto disminuye.

## **2.3 Técnicas para la obtención de copolímeros de injerto.**

### **2.3.1 Injerto por radiación ionizante.**

El injerto llevado a cabo mediante radiación ionizante es una técnica conveniente para la modificación de polímeros. La radiación ionizante de polímeros conduce a la formación de intermediarios muy reactivos: radicales libres, iones y moléculas excitadas. Éstas son las fuentes de otras transformaciones químicas dando por resultado cambios fundamentales en la estructura química y por lo tanto en las propiedades de los polímeros. El grado de esas transformaciones depende de la naturaleza del polímero, de las condiciones de reacción, del tratamiento que se le dé antes y después de la irradiación. Algunas ventajas de esta técnica son:

- 1) El número y longitud de cadenas injertadas pueden ser controlados seleccionando cuidadosamente la dosis e intensidad de dosis de irradiación.
- 2) Un iniciador químico no es requerido, por lo que no es necesaria la posterior purificación del copolímero de injerto.
- 3) El efecto de la temperatura es de poca importancia en la formación del radical por lo que se puede controlar la etapa de propagación.
- 4) El efecto de aditivos, disolventes, etc. puede ser controlado usando un amplio rango de dosis de radiación y temperatura.
- 5) La polimerización puede llevarse a cabo en fase sólida.
- 6) Fácil preparación cuando se compara con los métodos químicos convencionales.
- 7) Aplicabilidad para una gran mayoría de combinación de polímeros debida a que la absorción de energía por parte de la materia no es selectiva.

- 8) Mayor eficiencia de la transferencia de energía proveniente de la radiación cuando se compara con los métodos químicos que requieren calentamiento.

Sin embargo existen factores que afectan el injerto mediante ésta técnica entre los cuales se encuentran:

### **1) Sensibilidad a la radiación del sistema polímero/monómero.**

La radiación ionizante no es selectiva y tiene efecto sobre la matriz polimérica, monómero, disolvente y cualquier otra especie presente en el sistema. La sensibilidad a la radiación de una especie química es medida en términos de su valor de rendimiento radioquímico (G). El injerto es favorecido cuando el valor del rendimiento radioquímico de la matriz polimérica es mayor que el del monómero.

### **2) Efecto de la dosis e intensidad de dosis de irradiación.**

La dosis e intensidad de dosis de irradiación son factores importantes en cualquier copolimerización de injerto mediante radiación. En el método directo (que se describe más adelante) la dosis total determina el número de sitios de injerto y la intensidad de dosis el número y longitud de las cadenas injertadas.

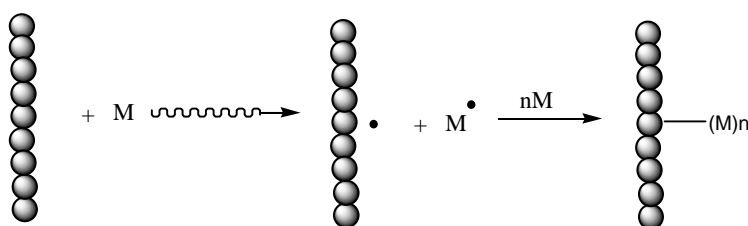
### **3) Efecto del disolvente.**

En la copolimerización de injerto mediante radiación, el disolvente es el medio por el cual el monómero es transportado a la vecindad de la matriz polimérica. La eficiencia de injerto en solución dependerá de la reactividad relativa del monómero y el disolvente hacia los radicales libres sobre la matriz polimérica. La elección del disolvente depende de algunos parámetros tales como: la solubilidad del monómero y las propiedades de hinchamiento de la matriz polimérica en el disolvente empleado.

El injerto empleando radiación ionizante puede ser llevado a cabo mediante los siguientes métodos.

**a) Método Directo.**

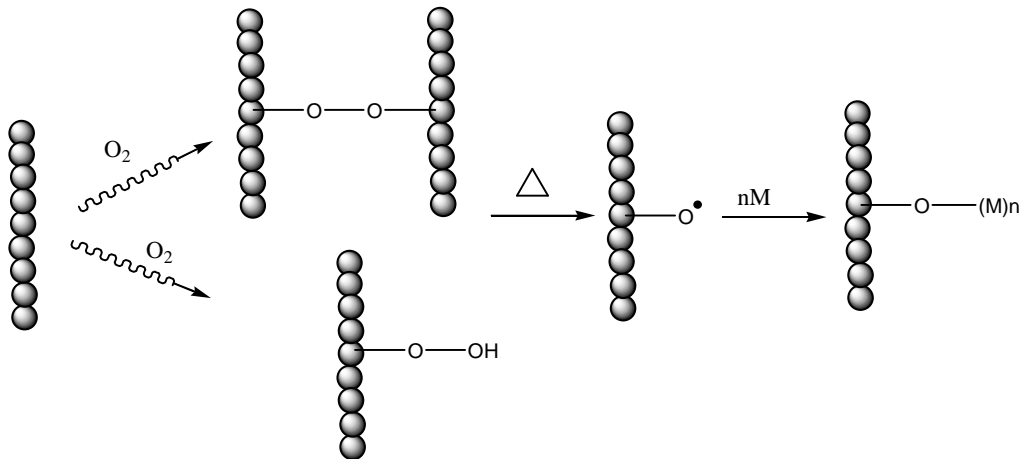
En éste método el polímero y el monómero (en fase gaseosa ó líquida) son irradiados simultáneamente. La irradiación permite la formación de sitios activos en la matriz polimérica y en el monómero (Fig. 7). La dosis e intensidad de dosis son parámetros muy importantes en este método. Una de las desventajas que presenta este método es la considerable formación de homopolímero y generalmente esto sucede cuando se emplea una proporción mayor en volumen de monómero con respecto al disolvente. El injerto predomina si el rendimiento de radicales provenientes del monómero es considerablemente menor que el rendimiento de radicales provenientes de la matriz polimérica. Además, el injerto puede predominar si la matriz polimérica es tratada antes de la irradiación como por ejemplo hinchándola en una solución del monómero, un disolvente sensible a la radiación o bien por la adición de ciertos compuestos como ácidos (ácido sulfúrico), sales inorgánicas ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ), etc.



*Figura 7. Proceso de injerto llevado a cabo por el método directo.*

**b) Método de Preirradiación oxidativa.**

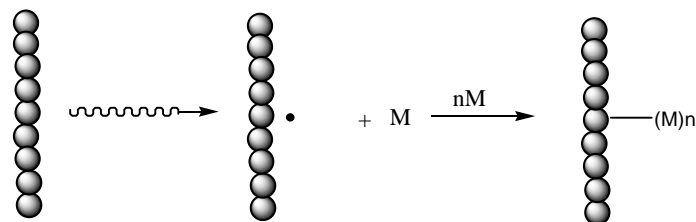
Alternativamente el injerto puede ser conseguido irradiando inicialmente la matriz polimérica en presencia de aire para formar hidroperóxidos y peróxidos, los cuales posteriormente con calentamiento forman radicales libres que comienzan el proceso de injerto (Fig. 8). Una ventaja de este método es la posibilidad de almacenar el polímero irradiado a baja temperatura por un tiempo considerable. Además se reduce considerablemente la formación de homopolímero.



*Figura 8. Proceso de injerto llevado a cabo por el método de preirradiación oxidativa.*

**c) Método de preirradiación.**

En este método la matriz polimérica es irradiada en ausencia de aire o en atmósfera de un gas inerte para formar sitios activos. Posteriormente, la matriz polimérica irradiada se pone en contacto con el monómero en fase gaseosa o líquida (Fig. 9). Una de las ventajas de este método es la poca formación de homopolímero. Se aconseja para este método llevar a cabo la irradiación y la difusión del monómero a bajas temperaturas para prevenir la recombinación de radicales. Una de las desventajas de este método es que como no existe una protección de la matriz polimérica por parte de un monómero o disolvente al momento de la irradiación y como consecuencia la matriz polimérica puede sufrir degradación y/o entrecruzamiento.



*Figura 9. Proceso de injerto llevado a cabo por el método de preirradiación.*

**2.3.2 Injerto por activación química.**

El injerto por activación química puede proceder mediante un mecanismo de radicales libres o un mecanismo iónico. En este método el papel del iniciador es muy importante tanto que determina el mecanismo del proceso de injerto. En el mecanismo por radicales

libres, éstos son generados de iniciadores y transferidos a la matriz polimérica para que reaccionen con el monómero y obtener el copolímero de injerto. Entre los iniciadores empleados se pueden encontrar peróxido de benzoilo (BPO), azoisobutironitrilo (AIBN), persulfatos, iones metálicos tales como  $Ce^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$  etc.

### 2.3.3 Injerto Fotoquímico.

Cuando un cromóforo sobre una macromolécula absorbe luz se excita, lo cual puede resultar en una disociación de enlace y generar radicales libres causando el proceso de injerto. Si la absorción de luz no permite la formación de radicales libres a través de la ruptura de enlaces, este proceso puede ser promovido por la adición de fotosensibilizadores como por ejemplo ésteres de benzoina, benzofenona, iones metálicos de  $UO_2^{2+}$  etc. Esto significa que el proceso de injerto inducido fotoquímicamente puede proceder mediante dos rutas: con o sin un fotosensibilizador. El mecanismo sin fotosensibilizador involucra la generación de radicales libres sobre la matriz polimérica, los cuales reaccionan con el monómero para formar el copolímero de injerto. Por otro lado, en el mecanismo con fotosensibilizador, éste forma los radicales libres que pueden abstraer átomos de hidrógeno de la matriz polimérica produciendo sitios reactivos que son requeridos para que el proceso de injerto sea llevado a cabo.

### 2.3.4 Injerto inducido por plasma.

En años recientes, la polimerización inducida por la técnica de plasma ha recibido gran interés. Los principales procesos en plasmas son la excitación de electrones, ionización y disociación. Es decir, los electrones acelerados del plasma tienen la suficiente energía para inducir el rompimiento de enlaces químicos en la matriz polimérica, generando radicales libres los cuales pueden subsecuentemente iniciar el proceso de injerto.

### 2.3.5 Injerto enzimático.

El principio involucrado en este método es que una enzima inicia la reacción de injerto. Por ejemplo la tirosinasa es capaz de convertir fenol a una *o*-quinona, la cual subsecuentemente será capaz de llevar a cabo el proceso de injerto.

## **2.4 Interacción de la radiación con la materia.**

La materia está constituida por átomos, y la radiación ionizante interactúa con los núcleos y los electrones orbitales de los mismos con una probabilidad de ocurrencia que depende del tipo y energía de la radiación, así como también de la naturaleza del medio material. En todos los casos los resultados de la interacción de la radiación con la materia son la excitación y/o la ionización de los átomos del medio material.

Los fotones son radiaciones electromagnéticas sin masa y sin carga. Se les considera radiaciones indirectamente ionizantes porque los efectos globales de la interacción con la materia los producen las partículas producidas a partir de la primera interacción del fotón con la materia.

Según la interacción que tengan sobre la materia la radiación se puede separar en varios grupos entre los cuales encontramos a las partículas alfa, partículas beta y las radiaciones electromagnéticas (radiación gamma).

Los mecanismos de interacción de la radiación electromagnética con la materia que prevalecen para energías de algunas decenas de keV y aproximadamente 10 MeV son tres, dependiendo el predominio de cada uno de ellos de la energía de radiación. Estos mecanismos son: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares. Los dos primeros involucran interacciones con electrones orbitales de los átomos del absorbente. La producción de pares se manifiesta para energías superiores a 1.02 MeV. La interacción de los fotones con electrones origina el efecto fotoeléctrico y el efecto Compton mientras que la interacción con los núcleos origina la formación de pares.

### **2.4.1 Partículas alfa.**

Las partículas alfa son núcleos de Helio compuesto por dos neutrones y dos protones. Las partículas alfa emitidas por los núcleos atómicos, con energías comprendidas entre los 3 y los 9 MeV que se absorben fácilmente en la materia. Una hoja de papel o unos pocos centímetros de aire bastan para absorber totalmente partículas alfa producidas en reacciones nucleares. La pérdida de energía de estas partículas en el medio absorbente se debe principalmente a la ionización y excitación.



#### **2.4.2 Partículas beta.**

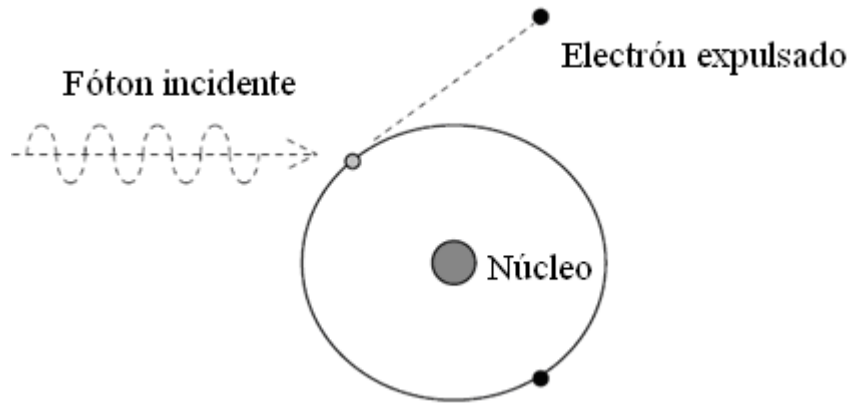
Las partículas beta de origen nuclear, tienen velocidades que pueden llegar a ser cercanas a la velocidad de la luz. Pese a ello sus energías son menores, en general, a las de las partículas alfa, ya que en su mayoría no alcanzan los 4 MeV. Las partículas beta son mucho más penetrantes. Para tener una idea comparativa, una partícula alfa de 3 MeV tiene un alcance en aire de 2,8 centímetros y produce alrededor de 4000 pares iónicos por milímetro de recorrido, mientras que una partícula beta de igual energía tiene un alcance en aire de más de 100 centímetros, y sólo produce 4 pares iónicos por milímetro.

#### **2.4.3 Radiación gamma.**

La radiación gamma ó también conocida como radiación ionizante es un tipo de radiación electromagnética producida generalmente por elementos radioactivos. Debido a las altas energías que poseen, los rayos gamma constituyen un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa o beta provocando la formación de partículas cargadas eléctricamente llamadas iones. La energía de este tipo de radiación se mide en megaelectronvoltios (MeV). Un Mev corresponde a fotones gamma de longitudes de onda inferiores a  $10^{-11}$  m o frecuencias superiores a  $10^{19}$  Hz. Los rayos gamma se producen con la desintegración de isótopos radiactivos como el  $^{60}\text{Co}$ .

#### **2.4.4 Efecto fotoeléctrico.**

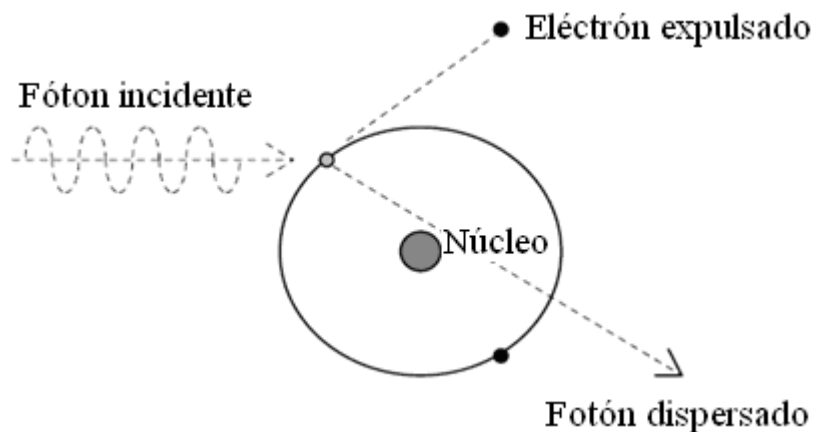
El efecto fotoeléctrico ocurre cuando un fotón interactúa con un electrón de la materia de las capas internas del átomo y le cede toda su energía arrancándolo de su órbita desapareciendo el fotón original. El electrón adquiere toda la energía del fotón en forma de energía cinética convirtiéndose en un proyectil provocando ionización y excitación de la materia (Fig. 10). El lugar vacante es ocupado por otro electrón, procedente de una capa superior, y como este posee mayor energía la diferencia se emite como radiación electromagnética.



*Figura 10. Representación del efecto fotoeléctrico.*

#### 2.4.5 Efecto Compton.

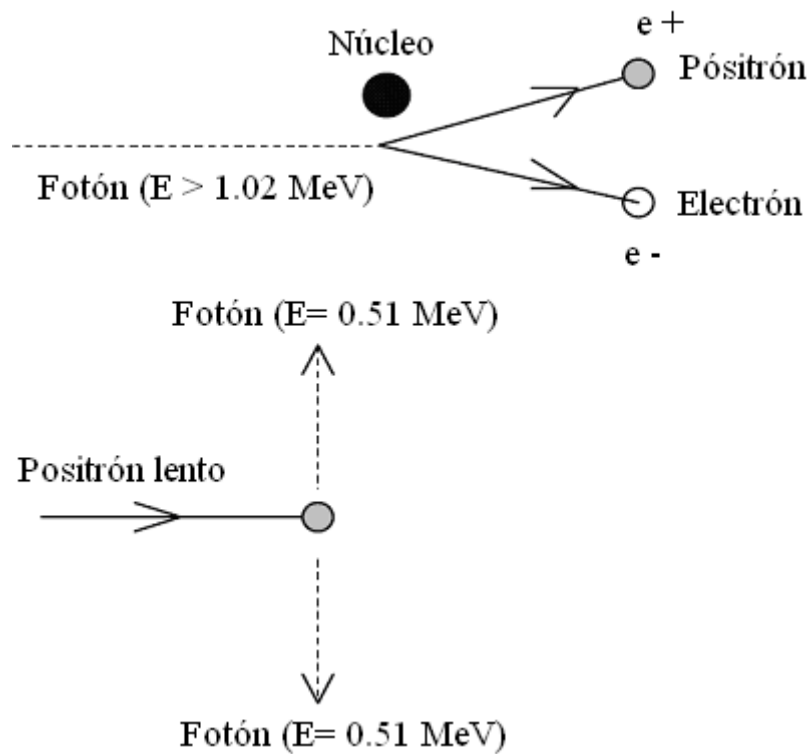
El efecto Compton ocurre cuando un fotón interactúa con un electrón de capas superiores al cual le cede parte de su energía expulsándolo de su órbita al tiempo que el fotón se desvía de su trayectoria con menor energía que la inicial. Así el electrón expulsado posee una energía cinética, aproximadamente igual a la diferencia entre el fotón incidente y el fotón desviado (Fig. 11). A menudo el efecto Compton es el mecanismo predominante de interacción en el rango de energías típicas que emiten los radioisótopos.



*Figura 11. Representación del efecto Compton.*

**2.4.6 Producción de Pares.**

Cuando un fotón energético se acerca al campo eléctrico intenso de un núcleo puede suceder la producción de pares. En este caso el fotón se transforma en un par electrón-positrón. Como la suma de las masas del par es 1.02 MeV, no puede suceder si la energía del fotón es menor que esta cantidad. Si la energía del fotón original es mayor que 1.02 MeV, el excedente se lo reparten el electrón y el positrón como energía cinética ionizando la materia. El positrón al final de su trayecto forma un positronio y luego se aniquila produciéndose dos fotones de aniquilación, de 0.51 MeV cada uno (Fig. 12).



*Figura 12. Representación de la producción de pares.*

**2.4.7 Unidades de interacción de la radiación ionizante con la materia.**

Para entender el concepto de interacción de la radiación con la materia es necesario definir parámetros de análisis; el primero es el roentgen “R” que representa la generación de una unidad electrostática de carga en un centímetro cúbico de aire en condiciones normales de presión y temperatura.

Esta unidad entiende a todo lo referente a exposición pero al estudiar la materia lo importante es la dosis absorbida; este concepto se explica mediante el “rad” que equivale a una transferencia de 100 ergios por cada gramo de materia. Actualmente en el Sistema Internacional de Unidades la dosis absorbida se expresa en gray (Gy) que se define como la cantidad de energía absorbida por cada kg de materia y se mide en Joules/kg.

## 2.5 Técnicas de caracterización.

### 2.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

La radiación infrarroja en el rango de  $10000-100\text{ cm}^{-1}$  es absorbida y convertida por una molécula a energía de vibración molecular. Esta absorción puede ser cuantificada y la longitud de onda de absorción depende de las masas relativas de los átomos, la fuerza de enlaces y la geometría de los átomos.

Las intensidades de las bandas pueden ser expresadas en términos de transmitancia (T) o absorbancia (A). Existen dos tipos de vibración molecular: estiramiento y torsión. Un estiramiento es un movimiento a través del enlace tal que la distancia interatómica se incrementa o decrece mientras que una torsión consiste en un cambio en el ángulo entre enlaces con un átomo en común. La figura 13 muestra la instrumentación básica en un equipo de IR.

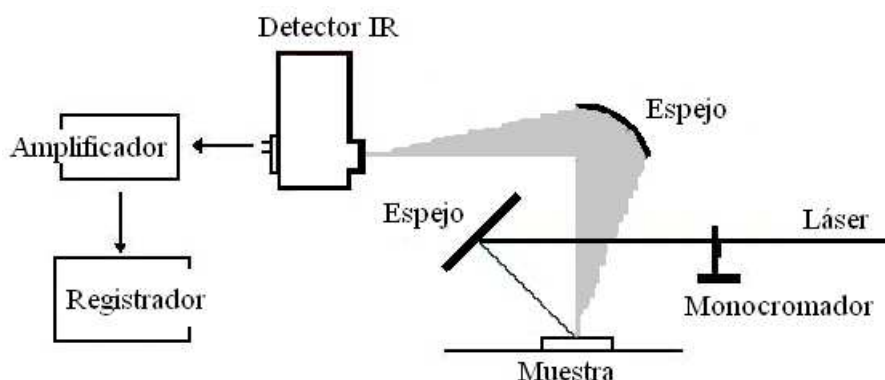


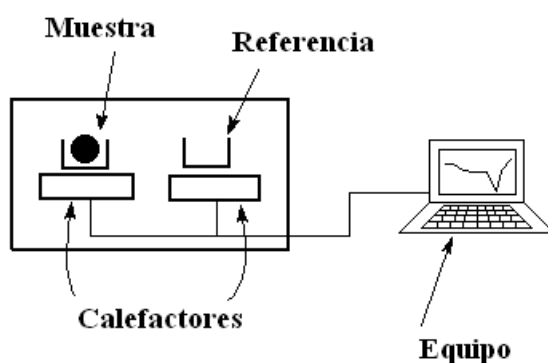
Figura 13. Representación esquemática de un equipo de IR.

La formación del copolímero de injerto se puede comprobar mediante espectroscopia de infrarrojo comparando los espectros de la matriz polimérica y el copolímero de injerto. El copolímero de injerto mostrará señales adicionales (estiramientos y torsiones) debidas a los átomos pertenecientes a las cadenas injertadas en la matriz polimérica.

### 2.5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Cuando un material sufre un cambio de estado físico, por ejemplo una fusión, una transición cristalina ó cuando reacciona químicamente tiene lugar una absorción o desprendimiento de calor. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que empleamos para estudiar las transiciones térmicas de un polímero, es decir, los cambios que tienen lugar cuando un polímero es calentado. La técnica de DSC esta diseñada para determinar la entalpía de estos procesos midiendo el flujo calorífico diferencial requerido para mantener una muestra del material y una referencia inerte a la misma temperatura.

Un equipo de DSC consiste de dos platillos, en uno de ellos se coloca la muestra polimérica. El otro es el platillo es de referencia y esta vacío. Cada platillo se encuentra sobre la parte superior de un calefactor. El equipo controla los calefactores y calienta los platillos a una velocidad específica, generalmente a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  y se asegura de que los dos platillos separados se calienten a la misma velocidad (Fig. 14).



*Figura 14. Representación esquemática de un equipo de DSC.*

En polímeros que presentan un cierto grado de cristalinidad un estudio de DSC es empleado para determinar el calor de fusión y consecuentemente los cambios en el grado de cristalinidad de la matriz polimérica y el copolímero de injerto. De los experimentos de DSC se puede obtener información sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de fusión ( $T_m$ ).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica muy empleada para la determinación de la  $T_g$  de sistemas poliméricos debido a la mínima cantidad de polímero requerido y lo confiable de sus mediciones. La  $T_g$  se puede entender de forma bastante simple cuando se entiende que en esa temperatura el polímero deja de ser rígido y comienza a ser blando. Se entiende que es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del polímero. A temperaturas superiores de la  $T_g$  los enlaces de las moléculas son mucho más débiles que el movimiento térmico de las mismas, por ello el polímero adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica. Este cambio no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a través de un rango de temperaturas. Esto hace que resulte un poco complicado escoger una  $T_g$  discreta pero generalmente se determina como  $T_g$  el punto medio de ese rango de temperaturas.

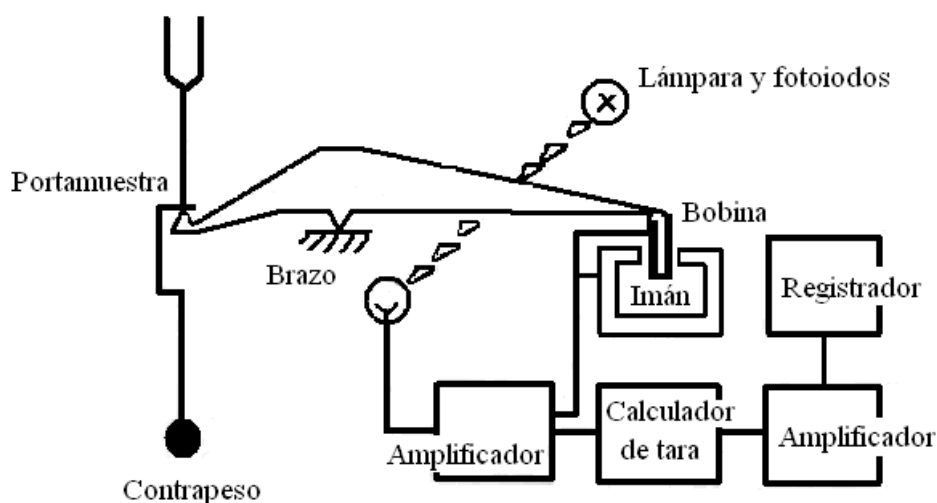
Por otro lado, cuando se alcanza la temperatura de fusión del polímero ( $T_m$ ) los cristales poliméricos comenzarán a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente. Cuando los cristales poliméricos funden deben absorber calor para poder hacerlo, es decir, la fusión es una transición endotérmica. La fusión sólo se presenta en aquellos polímeros capaces de formar cristales mientras que los polímeros completamente amorfos no la presentan.

### **2.5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).**

Esta técnica permite observar la resistencia térmica de los copolímeros con respecto a la temperatura, es decir, en una gráfica de porcentaje de pérdida de peso contra temperatura se puede determinar la temperatura a la cual se descompone el copolímero. El TGA mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Entre los cambios térmicos que se acompañan de un cambio de masa se encuentran la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la

vaporización. Las mediciones son normalmente llevadas a cabo en aire o en atmósfera inerte de Helio, Argón ó Nitrógeno y el peso es registrado como una función de la temperatura.

El aparato para realizar un análisis termogravimétrico consta de una termobalanza (Fig. 15) que incluye: una balanza analítica, un horno, un mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y un equipo opcional para trabajar en vacío o en atmósfera controlada a presión controlada.

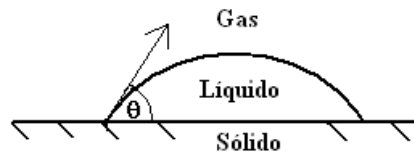


*Figura 15. Representación esquemática de una termobalanza de TGA.*

De manera general, el funcionamiento de la termobalanza es el siguiente: un cambio de masa origina un desequilibrio en el brazo y un cambio en la trayectoria del haz luminoso que se detecta con fotocélulas. La corriente resultante se amplifica y se registra, además de alimentar la bobina del galvanómetro, haciendo que el haz regrese a su posición inicial. La carga máxima de la balanza suele ser de 2,5 g, detectándose cambios del orden de mg con una precisión relativa de  $\pm 0,1\%$ . El incremento de temperatura puede realizarse desde 0,5 hasta 25 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

**2.5.4 Ángulo de Contacto.**

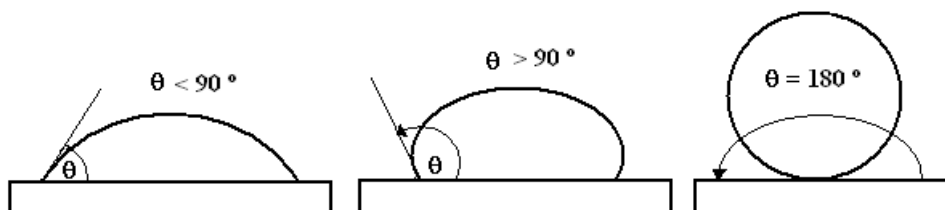
Es una medida cuantitativa de la capacidad para humedecerse de un sólido por un líquido. Para el análisis de superficie de películas poliméricas se define geoméricamente como el ángulo formado por un líquido en el límite de tres fases donde un líquido (usualmente agua), un gas (aire) y un sólido (copolímero) intersectan (Fig.16).



**Figura 16**

El ángulo de contacto se determina depositando una gota de un líquido sobre un sólido o sobre otro líquido no miscible. Se ilumina la gota con luz difusa para producir una imagen de bordes nítido la cual se proyecta sobre el objetivo de un microscopio que dispone de un goniómetro graduado. El microscopio tiene adaptada una cámara de vídeo que permite reproducir la imagen sobre un monitor en blanco y negro.

Cuanto mas grande es el ángulo tanto menor es la interacción que existe entre el líquido (agua) y el sólido (copolímero) (Fig. 17). Si el líquido (agua) es fuertemente atraído hacia la superficie de un sólido hidrofílico, la gota completamente se extenderá sobre la superficie y los valores de ángulo serán cercanos a 0 °. Los sólidos menos fuertemente hidrofílicos tendrán valores de ángulo de contacto menores de 90 ° mientras que para superficies hidrofóbicas el ángulo de contacto será mayor de 90 °. Incluso para superficies altamente hidrofóbicas se pueden observar ángulos de contacto mayores de 150 °.



**Figura 17**



Mediante la medición del ángulo de contacto no solo se pueden determinar las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas de la superficie de un material sino que además el ángulo de contacto es un parámetro de interés en la flotación para la obtención de minerales, en la determinación de la tensión superficial de sólidos, análisis de superficies de materiales para uso médico (por ejemplo para evaluar la limpieza de estos materiales) y en el estudio de adhesión/repelencia sobre superficies poliméricas.

Sin embargo, varios factores pueden afectar los resultados cuando se lleva a cabo la medición del ángulo de contacto, tales como, la contaminación, humedad y rugosidad de la superficie.

## CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES

### 3.1 Modificación de polímeros mediante radiación gamma.

Desde 1960 se comenzaron los estudios que relacionan el empleo de la energía nuclear para la síntesis de polímeros. Aunque dichos estudios comenzaron a mitad del último siglo, el trabajo en este campo de la química ha crecido rápidamente por lo que un gran número de sistemas poliméricos han sido sintetizados.

Sin embargo, la energía nuclear es costosa. Los costos de instalación de una fuente de radiación son más elevados que aquellos para los métodos convencionales (calor y/o energía eléctrica). A pesar de esto, la aplicación de la radiación nuclear ha probado su superioridad y eficiencia en costos en numerosos procesos químicos.

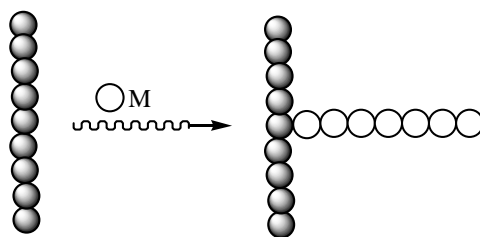
La aplicación de la radiación gamma sobre los polímeros puede ser empleada en varios sectores industriales, por ejemplo, el campo biomédico, farmacéutico, textil, eléctrico, síntesis de membranas, automotriz, aeroespacial etc.

Las reacciones iniciadas mediante radiación gamma al interactuar con los polímeros pueden ser clasificadas en tres tipos: injerto, entrecruzamiento y degradación.<sup>1</sup>

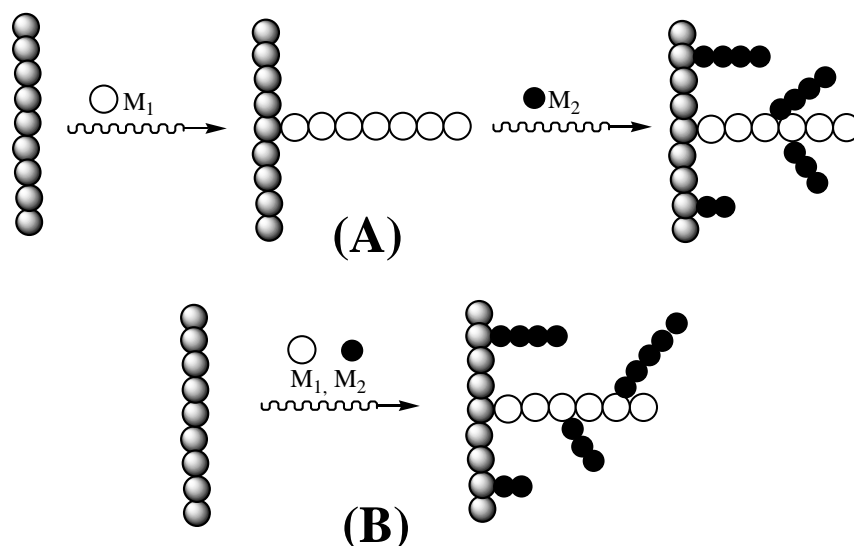
#### 3.1.1 Injerto.

El proceso de injerto involucra la formación de enlaces covalentes entre una matriz polimérica y las unidades del ó de los monómeros involucrados, por lo tanto, las propiedades de dicha matriz polimérica puede ser modificada. El injerto puede ser llevado en dos formas principales: el injerto con un monómero y el injerto con dos ó más monómeros.<sup>2</sup>

El primero generalmente ocurre en un solo paso (Fig. 1), mientras que el segundo puede ser llevado a cabo mediante el uso simultáneo ó secuencial de los monómeros (Fig. 2). La mayoría de los trabajos reportados mediante este proceso han sido llevados a cabo sobre películas poliméricas, membranas, fibras y textiles naturales y sintéticos.



*Figura 1. Proceso de injerto en un solo paso.*



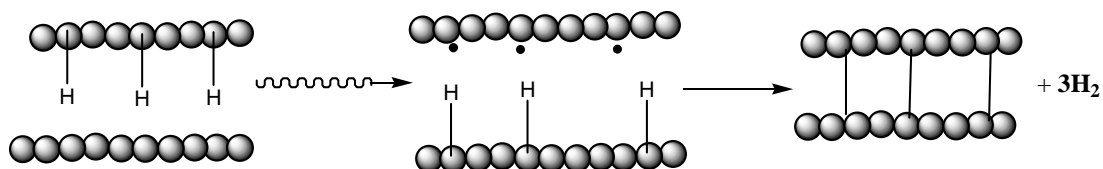
*Figura 2. Proceso de injerto llevado a cabo mediante el uso secuencial (A) ó simultáneo (B) de monómeros.*

### 3.1.2 Entrecruzamiento.

El entrecruzamiento consiste en la formación de enlaces intermoleculares de las cadenas de un polímero (Fig. 3). El grado de entrecruzamiento es proporcional a la dosis de radiación. El proceso de entrecruzamiento generalmente puede mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y químicas, la estabilidad al medio ambiente y a la misma radiación.<sup>3</sup>

Aunque el mecanismo de entrecruzamiento por radiación ha sido estudiado desde que fue descubierto, aún no hay un acuerdo sobre la naturaleza del mismo. El mecanismo de entrecruzamiento generalmente varía dependiendo del polímero irradiado.

El mecanismo aceptado universalmente involucra el rompimiento de un enlace C-H sobre una cadena del polímero para formar un átomo de hidrógeno seguido por la abstracción de un segundo átomo de hidrógeno de una cadena vecina para producir una molécula de hidrógeno molecular.



*Figura 3. Proceso de entrecruzamiento.*

### 3.1.3 Degradación.

La degradación es el proceso opuesto al entrecruzamiento. En el proceso de degradación ocurre la ruptura de enlaces C-C. El entrecruzamiento incrementa el peso molecular mientras que la degradación lo reduce.<sup>4</sup>



*Figura 4. Proceso de degradación.*

### 3.1.4 Modificación de polipropileno (PP).

El polipropileno es un polímero de bajo costo, baja densidad, buena estabilidad térmica, excelentes propiedades mecánicas y posee una resistencia a alteraciones provocadas por el medio ambiente. Sin embargo, al ser un hidrocarburo, es inerte a una gran mayoría de compuestos químicos a temperatura ambiente, por ejemplo, tiene una pobre absorción de agua. Esta característica lo excluye para su aplicación industrial en aquellas áreas donde la afinidad química es requerida.<sup>5</sup>

No obstante, el PP puede ser modificado incorporándole grupos funcionales a través de los métodos de copolimerización de injerto, como por ejemplo la radiación gamma, sin que esto afecte sus propiedades originales.<sup>6</sup>

Por un lado, se debe tomar en cuenta que el PP es susceptible a la degradación inducida por radiación. En particular, la presencia de oxígeno durante la irradiación es un factor importante en el proceso de degradación. Por debajo de dosis de 100 kGy es estable mientras que a dosis más altas el PP comienza a degradarse.<sup>7,8</sup> Por otro lado, el PP además puede entrecruzarse. La diferencia en el comportamiento durante la irradiación de polímeros es dependiente de la naturaleza química del polímero, de la razón de dosis, temperatura y de la presencia de oxígeno.<sup>9</sup>

### **3.2 Polímeros con respuesta a estímulos externos (“polímeros inteligentes”).**

Los polímeros con respuesta a estímulos externos son aquellos que cambian sus propiedades fisicoquímicas, como por ejemplo su solubilidad en agua, en respuesta a un pequeño estímulo externo.<sup>10</sup> Estos polímeros reconocen el estímulo como una señal, miden la magnitud de esta señal y posteriormente ajustan sus propiedades a las nuevas condiciones del medio.<sup>11</sup> Los polímeros con respuesta a estímulos externos también son conocidos como polímeros estímulo-sensitivos,<sup>12</sup> inteligentes,<sup>13</sup> polímeros sensibles al medio ambiente,<sup>14</sup> etc.

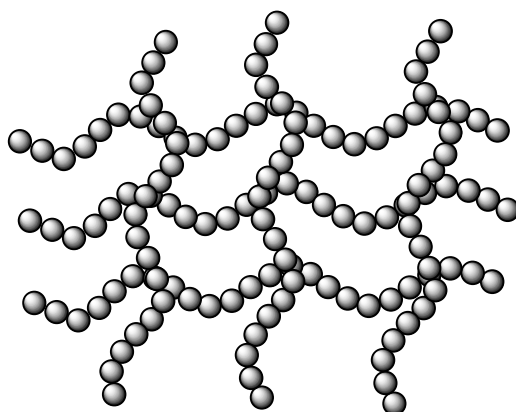
El fundamento de este comportamiento “inteligente” es el cambio rápido y reversible de la microestructura del polímero cuando un pequeño estímulo en el medio es aplicado. En otras palabras, los cambios a nivel macroscópico (por ejemplo, formación de precipitados) son el resultado de cambios a nivel microscópico (por ejemplo, las interacciones entre las cadenas del polímero y el disolvente). Una vez que el estímulo es removido, el polímero regresa a su estado inicial.

Los estímulos pueden clasificarse en: químicos como por ejemplo pH,<sup>15-17</sup> factores iónicos<sup>18</sup> y compuestos químicos<sup>19</sup> y físicos tales como temperatura,<sup>20-22</sup> campo eléctrico,<sup>23,24</sup> campo magnético,<sup>25</sup> luz,<sup>26,27</sup> etc. De estos estímulos los más usados comúnmente son la temperatura y pH.

Los polímeros “inteligentes” pueden presentar diferentes formas estructurales tales como hidrogeles, micelas y como interfaces modificadas (modificación superficial de polímeros, metales etc.).

### 3.2.1 Hidrogeles.

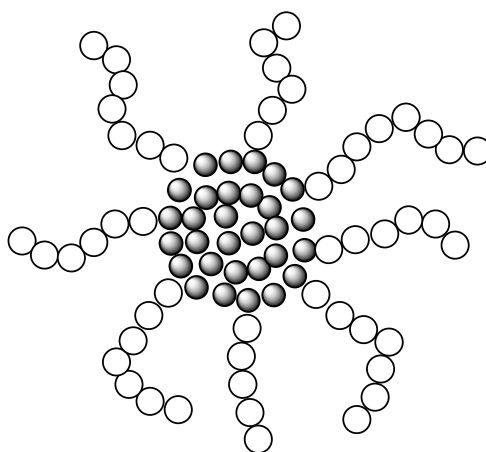
Los hidrogeles están formados de una red tridimensional. Dicha red se forma a través de las cadenas del polímero donde algunas partes están solvatadas por moléculas de agua y otras están químicamente ó físicamente unidas una con otra. Esta estructura le brinda a los hidrogeles la interesante propiedad de absorber una gran cantidad de agua sin llegar a disolverse. Así, los hidrogeles pueden cambiar drásticamente esta propiedad cuando se aplica un estímulo externo.<sup>28-30</sup>



*Figura 5 Representación de un hidrogel.*

### 3.2.2 Micelas.

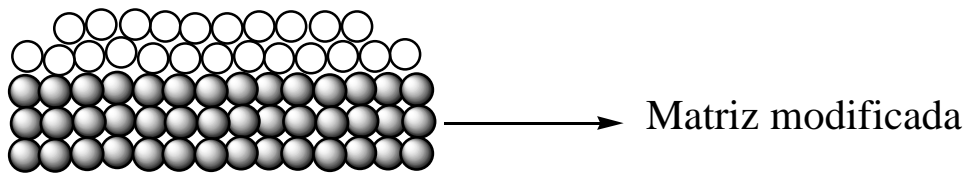
Las micelas poliméricas son otra forma estructural en la que se pueden presentar los polímeros “inteligentes”. Las micelas se forman cuando bloques anfifílicos en una estructura son sometidos a un proceso de formación/destrucción de una estructura micelar variando las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas que son reguladas por un estímulo externo, principalmente, la temperatura.<sup>31-34</sup>



*Figura 6. Representación de una micela.*

### 3.2.3 Modificación superficial de polímeros,

Por último, se pueden obtener materiales “inteligentes” a partir de la modificación de la superficie de polímeros,<sup>35-38</sup> metales,<sup>39</sup> etc. obteniendo interfases altamente sensibles entre una fase sólida y una líquida (principalmente agua). Esta característica puede ofrecer un sistema dinámico cambiando las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas de la superficie mediante la aplicación de un estímulo externo.



*Figura 7. Representación de una matriz modificada.*

### 3.3 Polímeros con respuesta a la temperatura.

La temperatura es el estímulo más ampliamente usado en los sistemas poliméricos inteligentes. Una de las propiedades de los polímeros con respuesta a la temperatura es la presencia de una temperatura crítica de solución mínima.

Si una solución de polímero presenta una fase por debajo de una temperatura específica (la cual depende de la concentración de polímero) y si ésta se separa en dos fases por arriba de esa temperatura específica se dice que estos polímeros presentan una LCST (Lower Critical Solution Temperature) por sus siglas en inglés.

Por otro lado, varios autores han observado un comportamiento inverso para algunos sistemas poliméricos. A la temperatura a la cual ocurre la separación de fases se le conoce como UCST (Upper Critical Solution Temperature) por sus siglas en inglés.

### 3.3.1 LCST (Lower Critical Solution Temperature).

La definición más sencilla de la LCST es que por debajo de esa temperatura las cadenas del polímero están solvatadas por moléculas del disolvente (generalmente agua) y que por arriba de esa temperatura las moléculas de agua son expulsadas. Este fenómeno ocurre debido a que las cadenas del polímero experimentan un cambio en su estructura, es decir, pasan de una estructura helicoidal a una globular.

Desde el punto de vista termodinámico, la LCST corresponde a la región en el diagrama de fase donde la contribución de la entalpía de disolución ( $\Delta H_{\text{dis}}$ ) de las moléculas de agua solvatando a las cadenas poliméricas comienza a ser menor que la ganancia de entropía del sistema ( $\Delta S_{\text{dis}}$ ). En otras palabras,  $\Delta H_{\text{dis}}$  favorece la disolución mientras que  $\Delta S_{\text{dis}}$  la desfavorece. Debido a que la energía libre de disolución ( $\Delta G_{\text{dis}}$ ) es igual a  $\Delta H_{\text{dis}} - T\Delta S_{\text{dis}}$ , esta puede cambiar de negativa (favorable) a positiva (desfavorable) conforme la temperatura incrementa.<sup>40, 41</sup>

La LCST ha sido demostrada para diversos sistemas poliméricos mediante diferentes metodologías: pruebas de hinchamiento en agua,<sup>42-44</sup> turbidimetría,<sup>45-47</sup> y DSC.<sup>48, 49</sup>

### 3.3.2 UCST (Upper Critical Solution Temperature).

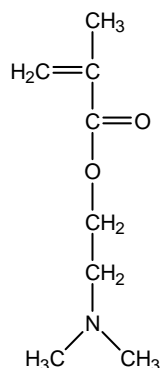
Además, algunos polímeros exhiben una separación de fase cuando la solución se somete a enfriamiento. A la temperatura que ocurre dicha separación de fase se le conoce como UCST por sus siglas en inglés (Upper Critical Solution Temperature).<sup>50-</sup>  
<sup>51</sup>Aoki y col.<sup>52</sup> desarrollaron redes interpenetrantes las cuales se encogen a bajas temperaturas y se hinchan a temperaturas altas. Estas redes de poli(ácidoacrílico) forman puentes de hidrógeno a temperaturas por debajo de la UCST mientras que por arriba se disocian.

### 3.3.3 Poli (*N,N'*-dimetilaminoetilmetacrilato) (P(DMAEMA)).

P(DMAEMA) es un polielectrolito catiónico sensible a la temperatura y además al pH. En condiciones neutras ó básicas presenta una LCST en un rango de 32 a 53 °C y la cual depende de varios factores entre ellos el pH. Por debajo de un valor de pH 7, el



P(DMAEMA) es soluble en un amplio rango de temperaturas debido a la protonación de la amina primaria.<sup>53-55</sup>



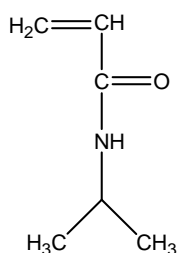
**Figura 8. Estructura molecular de *N,N'*-Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA).**

### 3.3.4 Poli (*N*-isopropilacrilamida) (P(NIPAAm)).

Las poli(acrilamida) *N* sustituidas son representativas del grupo de polímeros sensibles a la temperatura que presentan una LCST. Entre los polímeros sensibles a la temperatura P(NIPAAm) es el más popular y exhibe una LCST alrededor de 32 °C cambiando de un estado hidrofílico por debajo de esta temperatura a un estado hidrofóbico por arriba de ésta. En otras palabras P(NIPAAm) absorbe una gran cantidad de agua a bajas temperaturas y la libera cuando se incrementa la temperatura.<sup>56</sup>

P(NIPAAm) puede ser considerado como un modelo proteico muy simple. Desde el punto de vista químico, P(NIPAAm) es homólogo a la poli(leucina). Sin embargo una diferencia importante es que P(NIPAAm) tiene una cadena no polar y contiene grupos amida en su cadena, mientras que la poli(leucina) tiene grupos péptidos en su cadena y tiene un grupo completamente no polar en sus cadenas laterales.

La LCST de copolímeros de P(NIPAAm) esta fuertemente influenciada por la naturaleza de los comonómeros. Los comonómeros hidrofóbicos desplazan la LCST a temperaturas menores mientras que comonómeros hidrofílicos la desplazan a temperaturas mayores de 32 °C. Además ha sido observado que la LCST puede incluso desaparecer a una cierta composición del copolímero de P(NIPAAm) y el comonómero hidrofílico.<sup>57</sup>



*Figura 9. Estructura molecular de N-isopropilacrilamida (NIPAAm).*

### 3.4 Polímeros con respuesta al pH.

Los polímeros que presentan respuesta al pH constan de grupos ionizables que pueden aceptar y donar protones en respuesta a un cambio en el pH. El rápido cambio en la carga neta de los grupos causa una alteración en el volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas.

Existen dos tipos de polímeros con respuesta al pH: poliácidos y polibases. Los poliácidos tales como el poli(ácidoacrílico) aceptan protones a valores bajos de pH y los donan a pH básico. Por otro lado las polibases como P(DMAEMA) son ionizadas a bajos valores de pH.<sup>11</sup>

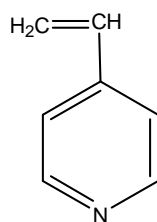
#### 3.4.1 Poli (*N,N'*-dimetilaminoetilmetacrilato) (P(DMAEMA)).

Como ya se mencionó, el P(DMAEMA) además de exhibir respuesta a la temperatura presenta respuesta al pH. El P(DMAEMA) es una polibase débil con un  $pK_a$  alrededor de 7.6 en agua el cual es cercano al pH fisiológico. Estudios previos han demostrado que el valor de pH crítico de un polímero es muy cercano al valor del  $pK_a$  de la unidad monomérica<sup>58, 59</sup>.

#### 3.4.2 Poli (4-Vinilpiridina) (P(4VP)).

La P(4VP) es una polibase débil que presenta respuesta al pH. The  $pK_a$  del monómero 4-VP es de aproximadamente 5.4. Bajo condiciones ácidas el átomo de nitrógeno del grupo piridina es protonado provocando una repulsión electrostática entre los grupos protonados de piridina que permite la expansión de las cadenas poliméricas. Conforme

el valor de pH es incrementado la repulsión es reducida provocando que las interacciones polímero-polímero aumenten.<sup>60</sup>



*Figura 10. Estructura molecular de 4-Vinilpiridina (4VP).*

### 3.5 Polímeros con respuesta a temperatura y pH.

Recientemente ha existido un gran interés en aquellos sistemas poliméricos que muestran respuesta a la temperatura y pH debido a que los típicos sistemas biológicos y químicos son sensibles a estos estímulos. La capacidad del polímero de responder a la temperatura y pH le permite un control adicional sobre su comportamiento en una fase acuosa. Por lo tanto, diversos sistemas poliméricos pueden ser preparados los cuales serían capaces de imitar a las macromoléculas encontradas en la naturaleza. Algunos sistemas poliméricos con estas propiedades han sido sintetizados como copolímeros al azar, de bloques y de injerto empleando monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos con grupos ionizables y termosensibles.<sup>40</sup>

Por un lado, estos sistemas poliméricos han sido sintetizados copolimerizando un monómero sensible a la temperatura (por ejemplo P(NIPAAm)) y un polímero sensible al pH (por ejemplo ácido acrílico). Por otro lado, en la literatura se reportan algunos homopolímeros que presentan respuesta a estos dos estímulos entre los cuales se encuentran el P(DMAEMA),<sup>55</sup> poli(*N*-acrilóil-*N'*-propilpiperazina)<sup>61</sup> y poli(*N*-etilpirrolidinametacrilato).<sup>62</sup>

### 3.6 Síntesis y aplicaciones de copolímeros con respuesta a estímulos externos.

#### 3.6.1 Síntesis y aplicaciones de copolímeros de P(DMAEMA).

Existen una gran cantidad de reportes sobre síntesis de copolímeros de DMAEMA, en la mayoría de los casos, éstos han sido obtenidos como hidrogeles. A continuación se describen algunos reportes encontrados en la literatura.

Cho y col.<sup>63</sup> llevaron a cabo la síntesis de hidrogeles de (DMAEMA-*co*-AAm) y (DMAEMA-*co*-EAAM) mediante polimerización en solución usando como iniciador AIBN y MBAAM como agente entrecruzante. Determinaron que el valor de la LCST depende de la composición del copolímero y que la formación de puentes de hidrógeno juega un papel importante en el control de la LCST. Sen y Sari<sup>64</sup> realizaron la síntesis y caracterización de hidrogeles de DMAEMA y VP mediante radiación gamma. El efecto de la temperatura y pH sobre el hinchamiento en agua fue estudiado. Los hidrogeles mostraron un mayor hinchamiento a valores bajos de temperatura y pH mientras que a valores altos el hinchamiento disminuyó mientras que Yanfeng y Min<sup>65</sup> sintetizaron hidrogeles de DMAEMA empleando irradiación UV. El hidrogel presentó una LCST alrededor de 40 °C y un valor de pH crítico de 3.

Además, existen reportes de síntesis de hidrogeles compuestos de DMAEMA y NIPAAm, los cuales han sido empleados en cromatografía para la separación de biomacromoléculas<sup>66</sup> y como transportadores en la liberación de DNA.<sup>67</sup> Wang y col.<sup>68</sup> sintetizaron P(NIPAAm-*co*-DMAEMA) mediante polimerización radicalica empleando como iniciador APS. Este hidrogel mostró ser termo-pH sensible exhibiendo una LCST alrededor de 39 °C (debida a P(NIPAAm)) y un pH crítico alrededor de 8. Por otro lado, Xu y col.<sup>69</sup> reportan la síntesis de P(DMAEMA-*co*-HEMA)-*b*-P(NIPAAm)-*b*-P(DMAEMA-*co*-HEMA). Como en el caso anterior, los hidrogeles mostraron ser termo-pH sensibles con una LCST de 32 °C en medio acuoso en un rango de pH de 1-7 determinada mediante DSC. Sin embargo, no observaron una LCST alrededor de 50 °C debida al DMAEMA.

Por último, varios autores han reportado el injerto de DMAEMA en diferentes matrices poliméricas como policarbonato,<sup>70</sup> chitosan<sup>71</sup> y PP.<sup>72</sup> En un primer reporte, Bucio y col.<sup>73</sup> reportan el injerto de DMAEMA en PP usando radiación gamma mediante el método de preirradiación oxidativa. Sin embargo emplearon dosis por arriba de 100 kGy para llevar a cabo el injerto. Posteriormente llevaron a cabo el injerto por el método

directo y observaron que a dosis menores de 20 kGy empleando tolueno como disolvente se alcanzaban injertos superiores al 100 %.<sup>74</sup>

Entre algunas de las aplicaciones del P(DMAEMA) en forma de hidrogel se encuentra el uso de éstos para la liberación controlada de fármacos, tales como, extractos de hierbas medicinales chinas<sup>49</sup> insulina<sup>75</sup> y cafeína<sup>76</sup> así como un agente antimicrobiano contra bacterias Gram positivas (*S. Aureus*) y Gram negativas (*E. Coli*).<sup>77</sup>

### 3.6.2 Síntesis y aplicaciones de copolímeros de P(4VP).

La mayoría de los reportes sobre la síntesis de copolímeros de 4VP descritos en la literatura han sido obtenidos mediante la mezcla física de los homopolímeros o mediante copolimerización por bloques.<sup>77-81</sup>

Concretamente, algunos hidrogeles de 4VP con NIPAAm han sido sintetizados. Xu y col.<sup>82</sup> reportan la síntesis del copolímero P(NIPAAm-co-4VP) en forma micelar el cual mostró respuesta a la temperatura y pH encontrando un valor de LCST alrededor de 36 °C y un pH crítico de 4.7. Además, observaron que no hay una fuerte interacción de puentes de hidrógeno entre las cadenas de P(NIPAAm) y P(4VP) mientras que Wang y col.<sup>83</sup> reportan micelas compuestas de 4VP y NIPAAm para estabilizar nanopartículas de oro que son empleadas como catalizadores en la reducción de *p*-nitrofenol. Özen y col.<sup>84</sup> sintetizaron un terpolímero de NIPAAm-4VP-g-PyMeA que presentó respuesta a la temperatura y pH, además de presentar la propiedad de fluorescencia debido a la presencia de PyMeA.

Por otro lado, algunos autores han reportado modificaciones de diversas matrices poliméricas con 4VP. Caner y col.<sup>85</sup> reportan el injerto químico de 4VP en quitosan mientras que Bacquet y col.<sup>86</sup> llevaron a cabo el injerto de 4VP sobre varias bentonitas. Chauhan y col.<sup>87</sup> injertaron 4VP sobre películas de teflón mediante radiación gamma. Inmovilizaron lipasa como un modelo de enzima sobre la matriz polimérica y el copolímero. Éste último fue además cuaternizado con cloruro de bencilo y se probó su capacidad de inmovilización. Los resultados mostraron que el copolímero de injerto cuaternizado presentó una mayor afinidad por la lipasa y al mismo tiempo presentó una actividad antimicrobiana contra la bacteria *E. Coli*. Kaur y col.<sup>88</sup> llevaron a cabo la

modificación de PE con 4VP usando radiación gamma por el método directo mientras que Bucio y col.<sup>74</sup> modificaron PP con 4VP.

Entre algunas de las aplicaciones de copolímeros de 4VP se encuentra su uso como ligantes multidentados debido a su capacidad de complejar algunos metales pesados de transición. Esta capacidad ha permitido emplear hidrogeles de 4VP en la extracción de metales pesados de aguas residuales. Rivas y col.<sup>89</sup> reportan la síntesis de una resina insoluble en agua preparada mediante polimerización radicalica a partir de 4-vinilpiridina y *N*-hidroximetilacrilamida. Estudiaron la capacidad de las resinas para formar complejos con Cu (II), Fe (II) y Fe(III). Por otro lado, El-Hamshary y col.<sup>90</sup> sintetizaron una serie de hidrogeles compuestos de AAm y 4VP mediante polimerización en solución. Se probó su capacidad de complejarse con algunos metales tales como Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II). Los hidrogeles presentaron una mayor afinidad a los metales de Cu (II) y Ni (II). Finalmente, algunos autores reportan la cuaternización de copolímeros de P(4VP) con diversos haluros de alquilo encontrando una buena actividad antimicrobiana de estos polímeros.<sup>91,92</sup>

### **3.6.3 Síntesis y aplicaciones de copolímeros de P(NIPAAm).**

En la literatura existen una gran cantidad de síntesis de copolímeros de P(NIPAAm) con una gran cantidad de comonómeros mediante diversas técnicas de copolimerización. La mayoría de los reportes describe la síntesis de hidrogeles de P(NIPAAm). Por ejemplo, Sousa y col.<sup>93</sup> reportan la síntesis de hidrogeles de NIPAAm-co-AAm mediante polimerización en solución. Observaron que la  $T_g$  depende de la composición del copolímero y que la temperatura de degradación decrece cuando se incrementa la cantidad de AAm en el copolímero. Ortega y col.<sup>94</sup> realizaron la síntesis de hidrogeles de NIPAAm en solución acuosa y estado sólido empleando radiación gamma. Los hidrogeles mostraron tener respuesta a la temperatura con una LCST alrededor de 30 °C.

Por otro lado, varios autores reportan la modificación de algunas matrices poliméricas con NIPAAm. Shtanko y col.<sup>95</sup> reportan el injerto de PMVP y NIPAAm en membranas de PETP empleando radiación gamma mediante el método de preirradiación oxidativa. Adem y col.<sup>96</sup> llevaron a cabo la modificación de películas preirradiadas de PTFE con un acelerador de electrones empleando una mezcla de AAc/NIPAAm. Arenas y col.<sup>97</sup>

modificaron tubos de PVC con NIPAAm empleando radiación gamma mediante el método de preirradiación oxidativa mientras que Bucio y col.<sup>98</sup> reportan la modificación de películas de PP previamente irradiadas empleando un acelerador de electrones. En todos los casos, las películas modificadas presentaron respuesta a la temperatura.

Entre algunas de las aplicaciones de P(NIPAAm) así como de sus copolímeros se encuentran el uso de éstos para la liberación controlada de fármacos (por ejemplo heparina,<sup>22</sup> calcitonina<sup>99</sup>), separación y concentración de soluciones de albúmina<sup>100</sup>, separación de derivados de catecolamina<sup>101</sup>, catálisis en química orgánica<sup>102</sup>, como soporte para el cultivo celular<sup>103</sup>, etc.

Estos antecedentes muestran que el injerto de DMAEMA y 4VP en matrices poliméricas ha sido poco estudiado en comparación con la síntesis de sus respectivos hidrogeles. Particularmente, aquellos hidrogeles compuestos de DMAEMA y NIPAAm solo muestran una LCST (debida al NIPAAm) y nunca logran observar la LCST debida al DMAEMA. Por otro lado, los antecedentes sobre copolímeros de P(NIPAAm) revelan que estos copolímeros tienen un gran campo de aplicación. Entre los que se pueden mencionar:

1) El proceso de separación el cual es un proceso importante en la industria química. Por ejemplo, la destilación y cristalización son los métodos comúnmente usados para llevar a cabo una separación mientras que la extracción y/o concentración de compuestos con copolímeros de injerto termosensibles resulta ser un proceso que tiene muchas ventajas sobre los métodos mencionados anteriormente: bajo costo, proceso relativamente fácil, no se requieren temperaturas o presiones altas, bajo costo de energía, etc.

2) La inmovilización de células en la superficie es de interés debido a su gran potencial en la medicina regenerativa, así, películas que presentan respuesta a estímulos externos como temperatura y pH cambian las propiedades de su superficie ofreciendo la ventaja de poder controlar la adhesión de células cuando se aplica un estímulo externo permitiendo el cultivo celular. Por ejemplo, para películas con P(NIPAAm) se ha observado que la adhesión de células ocurre por arriba de 34 °C mientras que el proceso

inverso ocurre cuando la temperatura es reducida por debajo de 34 °C permitiendo así la separación del tejido celular (sin que éste sufra algún daño) de la matriz polimérica.

3) Soporte de algunos catalizadores empleados en química orgánica. Por ejemplo, un copolímero de injerto de P(NIPAAm) actuaría como soporte de un catalizador por abajo de la LCST y liberaría dicho catalizador cuando la mezcla de reacción es calentada dando como resultado que el P(NIPAAm) junto con el catalizador pueden ser separados y recuperados enfriando simplemente la mezcla de reacción, es decir, el principal papel del P(NIPAAm) es facilitar la separación del catalizador de la mezcla de reacción.

En este trabajo se propone la síntesis dos nuevos copolímeros de injerto binario: (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm el cual presentaría dos LCST (una debida al NIPAAm y otra al DMAEMA) así como también respuesta al pH (debida al DMAEMA) y la síntesis de (PP-g-4VP)-g-NIPAAm el cual tendría respuesta al pH (debida a la 4VP) y temperatura (debida al NIPAAm). Se propone que ambos copolímeros de injerto binario tendrían potenciales aplicaciones tales como las que han mostrado tener sus respectivos hidrogeles descritos en la literatura. Además, estos copolímeros de injerto binario conservarían las propiedades físicas y químicas de la matriz polimérica (PP) las cuales podrían optimizar algunas de las aplicaciones descritas con anterioridad.



## **CAPÍTULO 4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.**

### **4.1 Hipótesis.**

Es posible la preparación de los copolímeros de injerto binario en dos pasos (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm mediante radiación ionizante los cuales presentarán respuesta a la temperatura y pH.

### **4.2 Objetivos.**

#### **4.2.1. Objetivo general.**

El objetivo general de esta tesis es la síntesis en dos pasos mediante radiación ionizante y caracterización de dos nuevos copolímeros de injerto binario que presenten respuesta a los estímulos de temperatura y pH: (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.

#### **4.2.2. Objetivos particulares.**

- 1) Síntesis de los copolímeros de injerto PP-g-DMAEMA y PP-g-4VP mediante el método de irradiación directa.
- 2) Síntesis de los copolímeros de injerto binarios (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm mediante el método de preirradiación oxidativa.
- 3) Encontrar las condiciones adecuadas para llevar a cabo la modificación de las películas de PP-g-DMAEMA y PP-g-4VP con NIPAAm.
- 4) Caracterizar los copolímeros de injerto mediante: tiempo de hinchamiento límite, espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA).
- 5) Determinar la respuesta a la temperatura mediante las técnicas de hinchamiento, DSC, ángulo de contacto.
- 6) Encontrar la respuesta al pH mediante las técnicas de ángulo de contacto e hinchamiento.

## CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Material y Reactivos.

Se emplearon películas de polipropileno (PP) isotáctico (PEMEX, México) con un espesor de 60  $\mu\text{m}$  y una medida de 1 x 5 cm. Las películas fueron previamente lavadas con metanol durante 24 horas y posteriormente secadas a presión reducida. Metanol de Baker fue utilizado tal y como se recibió.

*N,N'*-Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) y 4-Vinilpiridina (4VP) de Aldrich Co. con purezas de 98 y 95 % respectivamente, fueron destilados previamente a presión reducida.

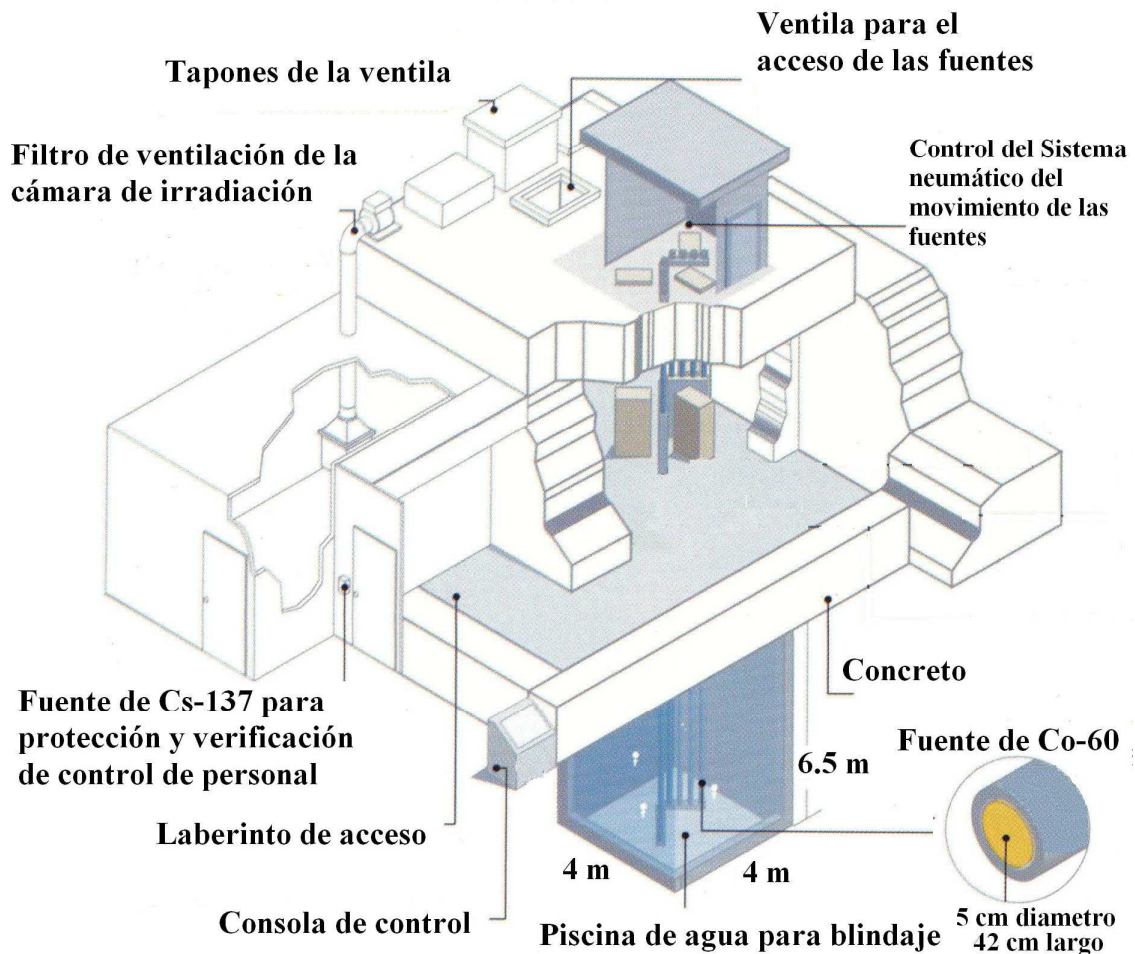
*N*-isopropilacrilamida de Aldrich Co. con una pureza de 97 % fue recristalizada de una solución de hexano/tolueno 1:1 (v/v). El hexano empleado fue previamente destilado mientras que el tolueno fue usado tal y como se recibió.

Las ampollitas empleadas fueron de vidrio tipo “pyrex”. Para la síntesis de los copolímeros se empleó una fuente de  $^{60}\text{Co}$  (Gamma Beam 651 PT, Nordion International).

Las soluciones amortiguadoras para la determinación del pH crítico fueron preparadas a partir de ácido cítrico monohidratado con una pureza de 100 % y fosfato de sodio dibásico anhidro con una pureza de 99.8 % ambos de Baker.

### 5.2 Síntesis de PP-g-DMAEMA y PP-g-4VP por el método directo.

1. En una ampollita se coloca la película de PP (previamente pesada) en una solución de DMAEMA/tolueno 1:1 (4mL/4mL) ó 4VP/diclorometano 1:1 (4mL/4mL) según sea el caso.
2. Posteriormente la ampollita se coloca en una línea de vacío con el fin de eliminar el oxígeno presente; se congela la solución con nitrógeno líquido y se hace vacío durante 20 minutos.



**Figura 1. Fuente de  $^{60}\text{Co}$  Gamma Beam (651 PT, Nordion International).**

3. Una vez transcurrido este tiempo, la solución se descongela colocando la ampollita en agua a temperatura ambiente. Este procedimiento se realiza hasta que no se observe un intenso burbujeo de la solución cuando se esta descongelando (aproximadamente 4 veces).
4. Una vez degasificada la solución, la ampollita se sella y se irradia a la dosis deseada y una intensidad de dosis de irradiación constante.
5. Posteriormente se abre la ampollita y se separa el copolímero de injerto del homopolímero formado.
6. El copolímero de injerto se extrae para eliminar los residuos de homopolímero formado y se seca a vacío.

7. Para la extracción del copolímero PP-g-DMAEMA se emplea tolueno como disolvente mientras que para extraer el copolímero PP-g-4VP se emplea en primera instancia dimetilformamida y posteriormente el copolímero se coloca en metanol con el fin de eliminar residuos de dimetilformamida que pudieran estar presentes en la película.
8. Para la determinación del porcentaje de injerto se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de injerto} = (W_g - W_o)100/ W_o \quad \text{ecuación (1)}$$

donde:  $W_g$  = peso de la película injertada,  $W_o$ = peso inicial de la película.

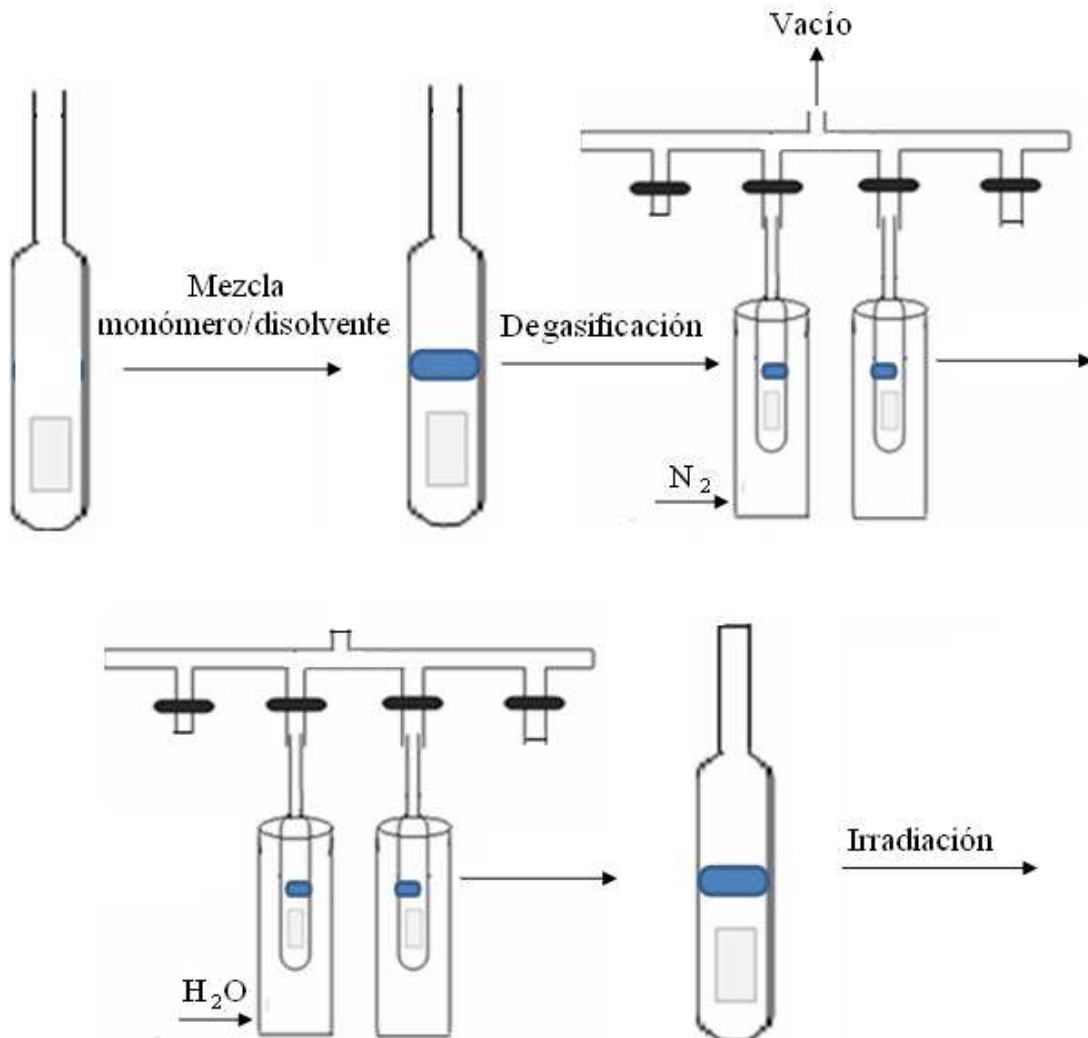
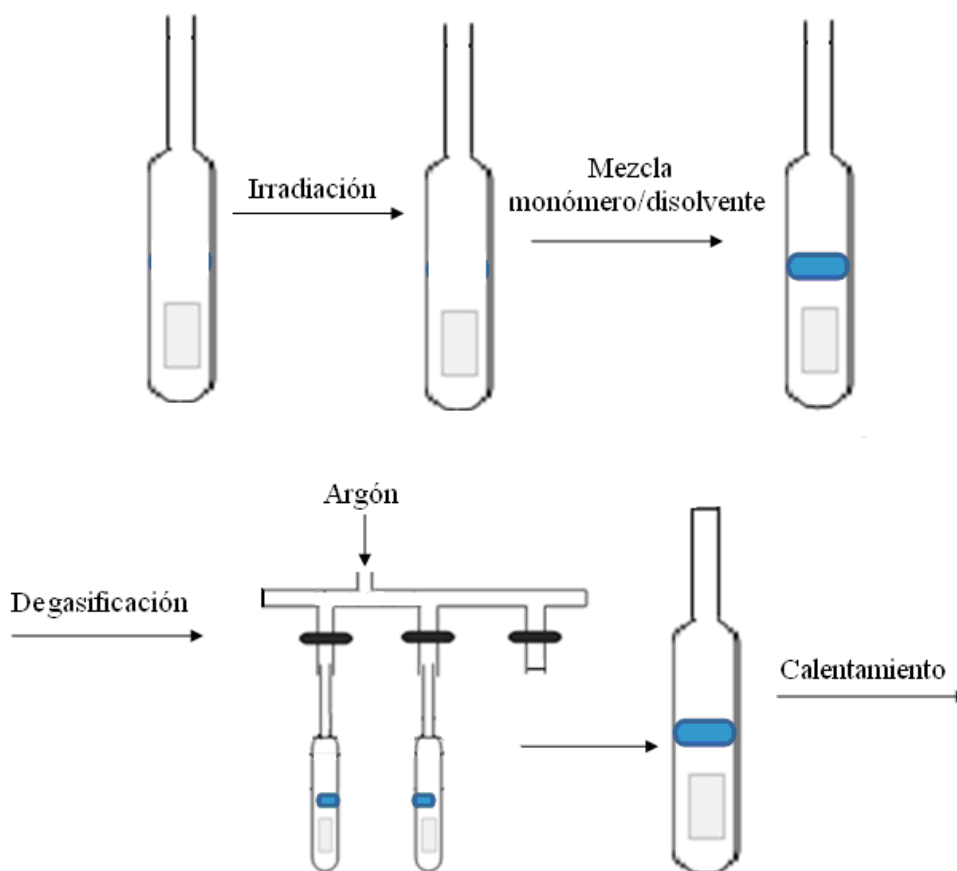


Figura 2. Metodología para llevar a cabo el injerto mediante el método directo.

**5.3 Síntesis de (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm por el método de preirradiación oxidativa.**

1. Se coloca la película de PP-g-DMAEMA ó PP-g-4VP según sea el caso (previamente pesadas) en una ampolleta y se irradia en presencia de aire a la dosis deseada y una intensidad constante.
2. Posteriormente se adiciona una solución acuosa de NIPAAm de concentración conocida (8 mL).
3. La solución se degasifica burbujéandola con argón durante 20 minutos.
4. Una vez degasificada la solución, se sella la ampolleta y se coloca en un baño a una temperatura y tiempo determinados.
5. Transcurrido el tiempo, se abre la ampolleta, se extrae el copolímero con agua destilada para eliminar residuos de la solución de NIPAAm y homopolímero de NIPAAm y posteriormente se seca a vacío.
6. Se calcula el porcentaje de injerto empleando la ecuación 1.



**Figura 3. Metodología para llevar a cabo el injerto mediante el método de preirradiación oxidativa.**

## 5.4 Pruebas de hinchamiento.

### 5.4.1 Determinación del tiempo de hinchamiento límite.

1. Los copolímeros de injerto (previamente secados y pesados), se sumergen en agua destilada a temperatura ambiente y un tiempo determinado.
2. Transcurrido el tiempo, la muestra se saca y se elimina el exceso de agua.
3. Se pesa la muestra y se vuelve a sumergir en agua destilada.
4. Se construye una gráfica de la dependencia del porcentaje de hinchamiento con respecto al tiempo.
5. El tiempo de hinchamiento límite viene determinado por el punto en el cual el porcentaje de hinchamiento es constante.
6. El porcentaje de hinchamiento se determina con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de hinchamiento} = (W_s - W_o)100/ W_o \quad \text{ecuación (2)}$$

donde  $W_s$  = peso de la película hinchada,  $W_o$ = peso inicial de la película.

### 5.4.2 Determinación de LCST.

1. Los copolímeros de injerto (previamente secados y pesados), se sumergen en agua destilada a una temperatura controlada en un baño maría hasta alcanzar el tiempo de hinchamiento límite.
2. Transcurrido el tiempo, la muestra se saca y se elimina el exceso de agua.
3. La muestra se pesa y se determina el porcentaje de hinchamiento.
4. La muestra es sumergida nuevamente en agua destilada a otra temperatura.
5. Se construye una gráfica de la dependencia del porcentaje de hinchamiento en función de la temperatura para encontrar la LCST, la cual se obtiene a partir del punto de inflexión formado.
6. Para los copolímeros de PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm el intervalo de temperaturas fue de 25 a 50 ° C.
7. Para determinar la LCST de los copolímeros de (PP-g-4VP)-g-NIPAAm las mediciones del porcentaje de hinchamiento fueron realizadas en un rango de temperaturas entre 25 y 40 ° C.

### 5.4.3 Determinación de pH crítico.

1. Los copolímeros (previamente secados y pesados) se sumergen en una solución amortiguadora de pH conocido hasta alcanzar el tiempo de hinchamiento límite.
2. Posteriormente, el copolímero se saca y se elimina el exceso de solución amortiguadora.
3. La muestra se pesa y se determina el porcentaje de hinchamiento.
4. La muestra es sumergida nuevamente en otra solución amortiguadora de pH conocido.
5. El porcentaje de hinchamiento se grafica en función del pH.
6. El pH crítico se obtiene a partir del punto de inflexión formado.
7. Las mediciones fueron realizadas en un intervalo de pH de 2 a 9 para los copolímeros de PP-g-DMAEMA, (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm, PP-g-4VP y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.

### 5.5 Caracterización mediante Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

La caracterización de los copolímeros de injerto fue llevada a cabo en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante.



*Figura 4. Espectrofotómetro de IR.*

Para llevar a cabo la caracterización se procedió como sigue: la muestra se coloca sobre la celda de ATR. Con la punta de diamante se hace presión sobre la muestra y se procede al análisis. Las muestras se analizaron en un intervalo de número de onda de  $600\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.6 Caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido marca (TA Instruments modelo 2010). El estudio se llevo a cabo empleando charolas herméticas de aluminio. Las muestras fueron calentadas a una velocidad de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  bajo atmósfera de nitrógeno hasta una temperatura de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los pesos de las muestras fueron de aproximadamente 5 mg.

1. La muestra se coloca en una charola de aluminio y se sella herméticamente.
2. La muestra y la referencia se colocan sobre los calefactores del equipo.
3. Las muestras son analizadas en las condiciones mencionadas con anterioridad.
4. Durante el experimento el equipo registra un termograma del cual se obtienen la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ).



*Figura 5. Calorímetro diferencial de barrido.*



### **5.6.1 Determinación de LCST mediante DSC.**

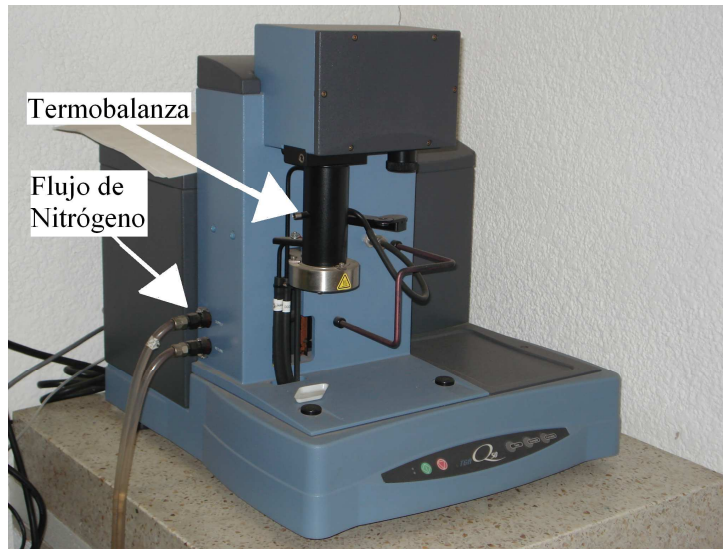
Para la determinación de la LCST mediante DSC se procedió de la siguiente manera.

1. Una muestra de copolímero (de un peso aproximado de 5 mg) fue previamente hinchada en agua destilada hasta alcanzar su tiempo de hinchamiento límite.
2. Una vez alcanzado el tiempo de hinchamiento límite, se registra nuevamente el peso de la muestra y se coloca en una charola de aluminio.
3. Con una pipeta pasteur se agrega de una a tres gotas de agua.
4. La charola se sella herméticamente y se procede al análisis.
5. Se calienta la muestra en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  en un rango de temperatura de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
6. La LCST se determina como aquella temperatura en la cual se observa una transición del tipo endotérmica.

### **5.7 Análisis Termogravimétrico (TGA).**

Para los estudios de análisis termogravimétrico se utilizó un equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE). Los experimentos fueron llevados a cabo en atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

1. Se pesa la muestra (aproximadamente 10 mg).
2. Antes de empezar el análisis, una charola de platino vacía y limpia se coloca en la plataforma del equipo y se tara.
3. Una vez tarada la charola, se coloca la muestra (previamente pesada) en la charola y se procede al análisis.
4. Se registra una gráfica de porcentaje de pérdida en peso contra temperatura.



*Figura 6. Equipo para el análisis termogravimétrico.*

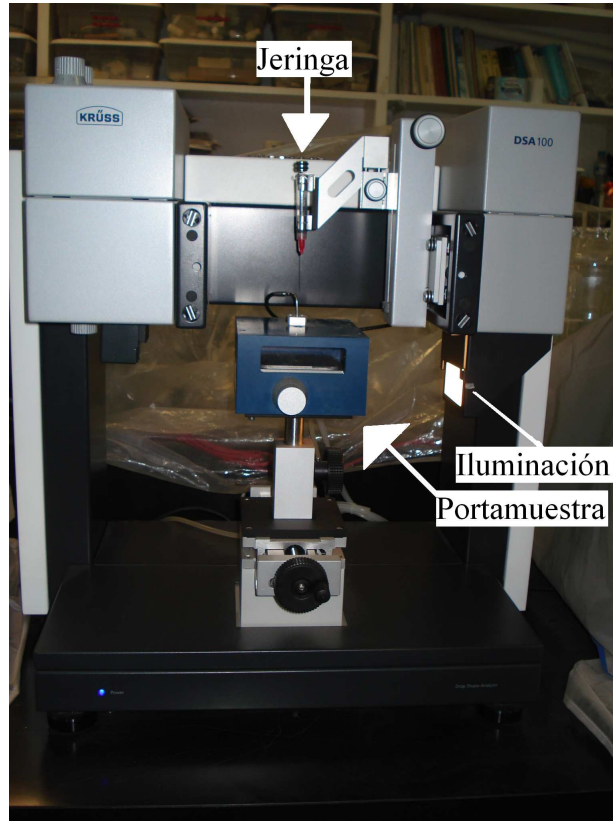
### **5.8 Ángulo de Contacto.**

Los ángulos de contacto de los copolímeros de injerto fueron medidos con equipo Contact Angle Measuring System DSA 100, KRÜSS.

Antes de comenzar la medición del ángulo de contacto se deben tomar en cuenta los siguientes puntos:

1. Para llevar a cabo el análisis, la muestra a analizar debe ser completamente plana y seca.
2. Al encender el equipo se debe verificar el paso de luz a través de la muestra para poder visualizar la imagen de la misma.
3. La muestra se coloca en el portamuestra y se mueve hasta que ésta aparezca en la imagen de la cámara.
4. Se coloca una jeringa sobre el brazo que posee el equipo y la aguja se mueve de tal forma que se encuentre justo por encima de la muestra verificando cuidadosamente que la aguja no toque la muestra.
5. Se debe enfocar de tal forma que se observe claramente la superficie de la película. Esto se hace regulando la iluminación y zoom (acercamiento) de la cámara hasta que la aguja ocupe un 10 % del ancho total de la imagen.

6. Para saber si se ha obtenido un buen enfoque, se abre la ventana campo “Median” en el programa de computación “Drop Shape Analysis” y deberá aparecer en color verde y el valor numérico debe ser tan grande como sea posible.



*Figura 7. Equipo para la medición del ángulo de contacto.*

### 5.8.1 Determinación de la LCST.

Una vez que se han realizado los pasos anteriores se procede a la medición del ángulo de contacto.

1. Con una jeringa llena de agua destilada se deposita una gota sobre la muestra procurando que el tamaño de la gota no sea demasiado grande que se salga de la imagen de la cámara.
2. Cuando la gota es depositada la imagen es congelada y se determina el ángulo de contacto.
3. La temperatura de la muestra es controlada mediante un baño maría con un sistema de recirculación sobre la base del equipo de ángulo de contacto.

4. Las mediciones fueron llevadas a cabo en un intervalo de temperaturas de 20 a 50 ° C para los copolímeros de PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.
5. Para los copolímeros de (PP-g-4VP)-g-NIPAAm el intervalo de temperaturas fue de 20 a 40 ° C.

### 5.8.2 Determinación de pH crítico.

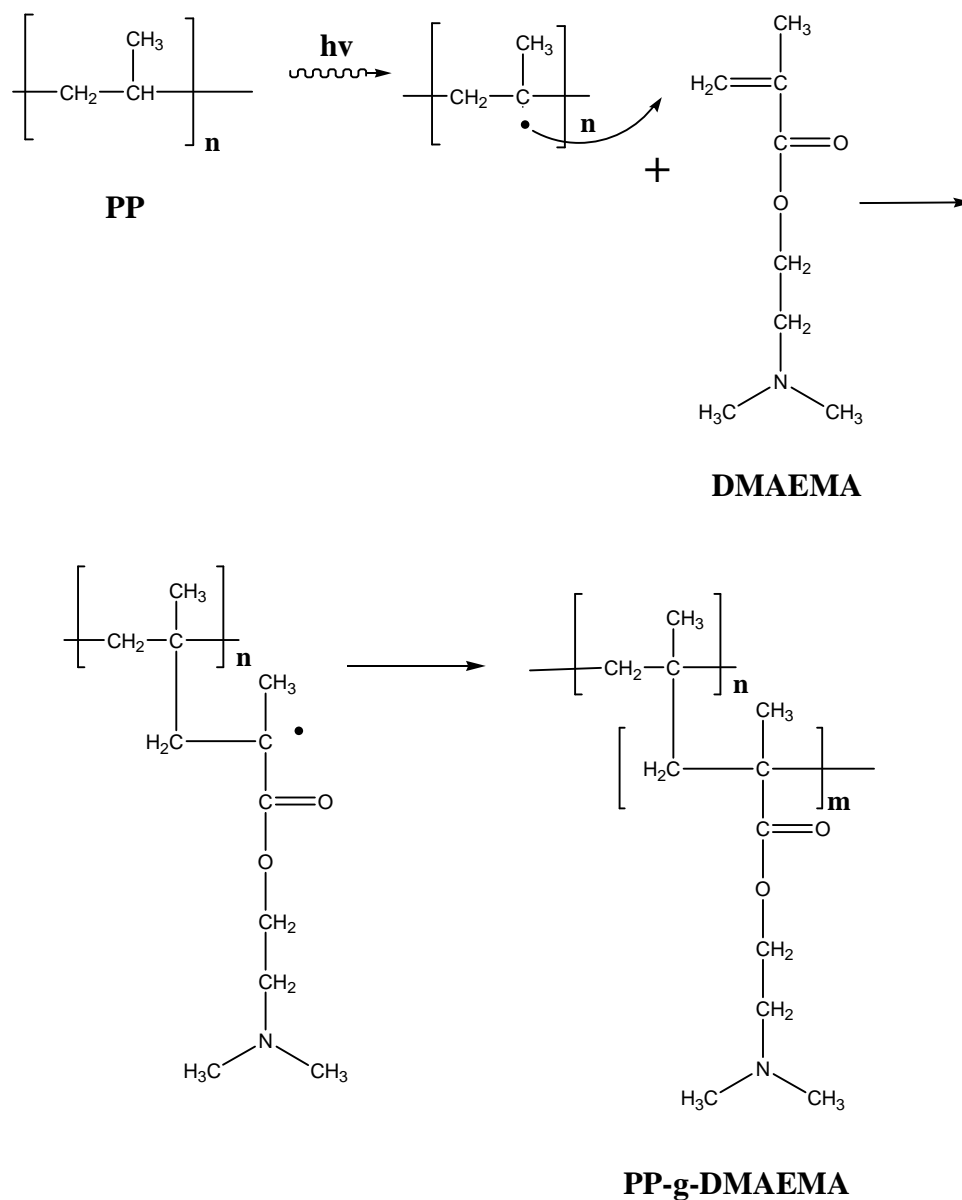
1. Con una jeringa llena de una solución amortiguadora de pH conocido se deposita una gota sobre la muestra procurando que el tamaño de la gota no sea demasiado grande que se salga de la imagen de la cámara.
2. Cuando la gota es depositada la imagen es congelada y se determina el ángulo de contacto.
3. La temperatura de la muestra (25 ° C) es controlada mediante un baño maría.
4. Las mediciones fueron llevadas a cabo en un intervalo de pH de 2 a 9 para los copolímeros de PP-g-DMAEMA, (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm, PP-g-4VP y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.

## CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 6.1 Síntesis del copolímero de injerto binario (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.

## 6.1.1 Síntesis de PP-g-DMAEMA por el método de irradiación directa.

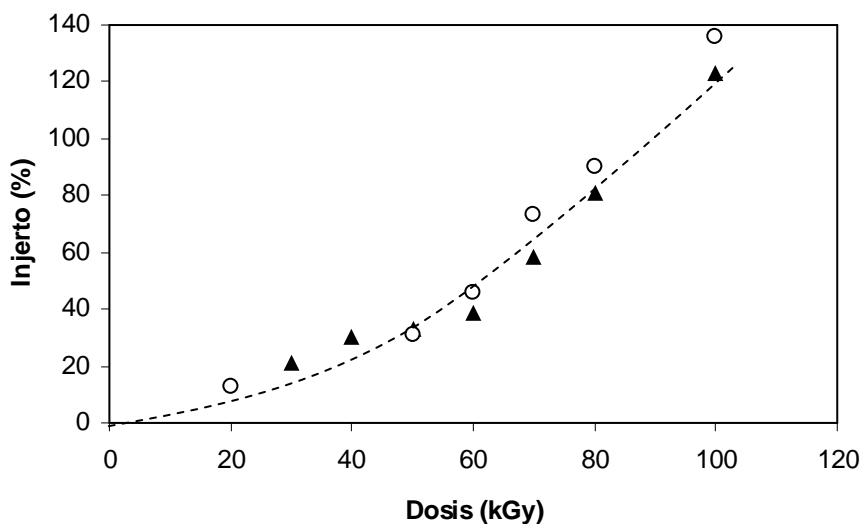
PP-g-DMAEMA fue sintetizado a una dosis de irradiación de 10 y 5 kGy empleando una mezcla de DMAEMA/tolueno (1/1, v/v).<sup>74</sup> Se obtuvieron % de injerto de alrededor de 100 y 50 respectivamente. El esquema 1 muestra el proceso de injerto de DMAEMA en PP por el método directo.



Esquema 1. Mecanismo del proceso de injerto de DMAEMA en PP mediante el método directo.

### 6.1.2 Síntesis del (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm por el método de preirradiación oxidativa.

La Figura 1 muestra el efecto de la dosis de irradiación sobre el porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA.

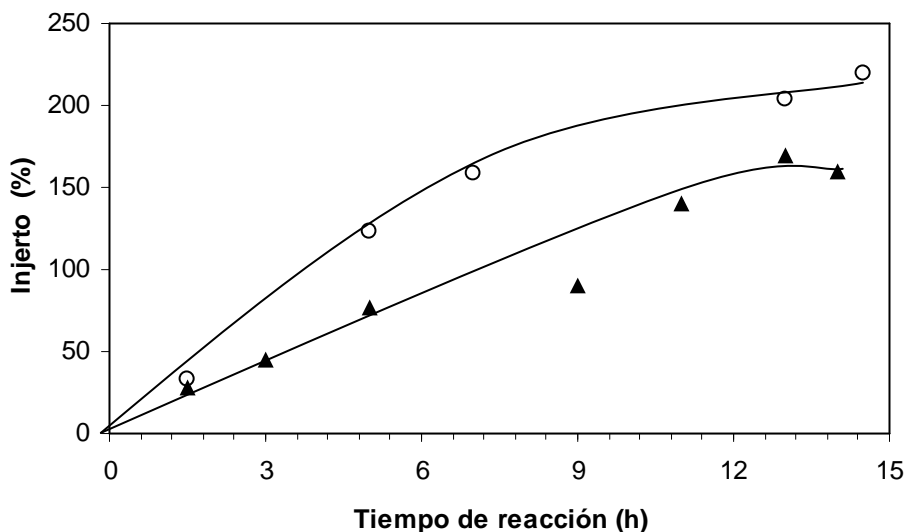


*Figura 1. Efecto de la dosis de irradiación sobre el % de injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA 50 % (○) y PP-g-DMAEMA 100% (▲); tiempo de reacción 5 h; temperatura de reacción 60 °C; concentración de NIPAAm 1 mol L<sup>-1</sup>.*

La gráfica muestra que conforme aumenta la dosis de irradiación el porcentaje de injerto incrementa; este comportamiento se debe que a dosis altas se incrementa la formación de peróxidos e hidroperóxidos en la película de PP-g-DMAEMA traduciéndose en una mayor cantidad de radicales generados cuando se descomponen al incrementar la temperatura.

Además se puede observar que no hay una dependencia significativa del porcentaje de injerto de NIPAAm con respecto al contenido de DMAEMA en PP-g-DMAEMA. Si el injerto se llevará a cabo principalmente sobre las cadenas injertadas de P(DMAEMA), se esperaría un incremento en el porcentaje de injerto de NIPAAm conforme el contenido de P(DMAEMA) aumenta. Así, este resultado pudiera indicar que el injerto de NIPAAm se lleva a cabo preferentemente sobre la matriz polimérica de PP que en las cadenas previamente injertadas de P(DMAEMA).

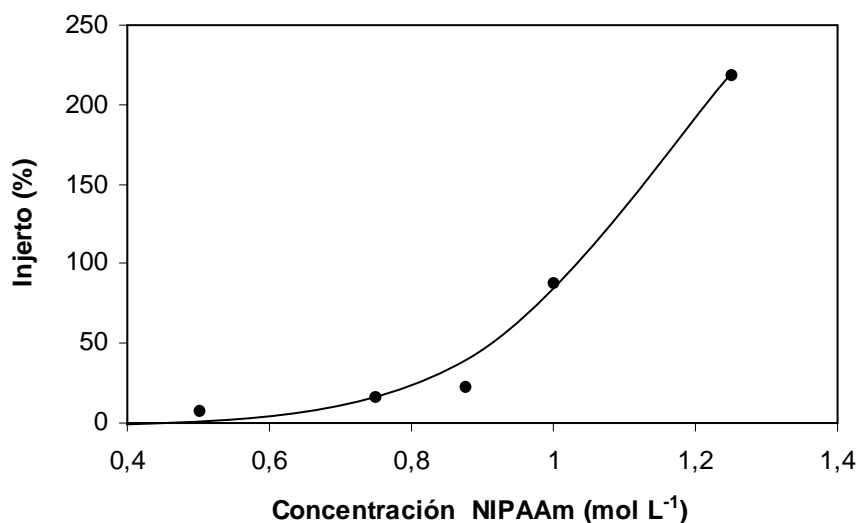
El porcentaje de injerto de NIPAAm como una función de la temperatura y tiempo de reacción en películas de PP-g-DMAEMA preirradiadas a una dosis de 100 kGy es mostrado en la Figura 2.



*Figura 2. Evolución del porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA 100% con respecto al tiempo de reacción a una temperatura de 60 °C (○) y 70 °C (▲); dosis de preirradiación 100 kGy; concentración de NIPAAm 1 mol L<sup>-1</sup>.*

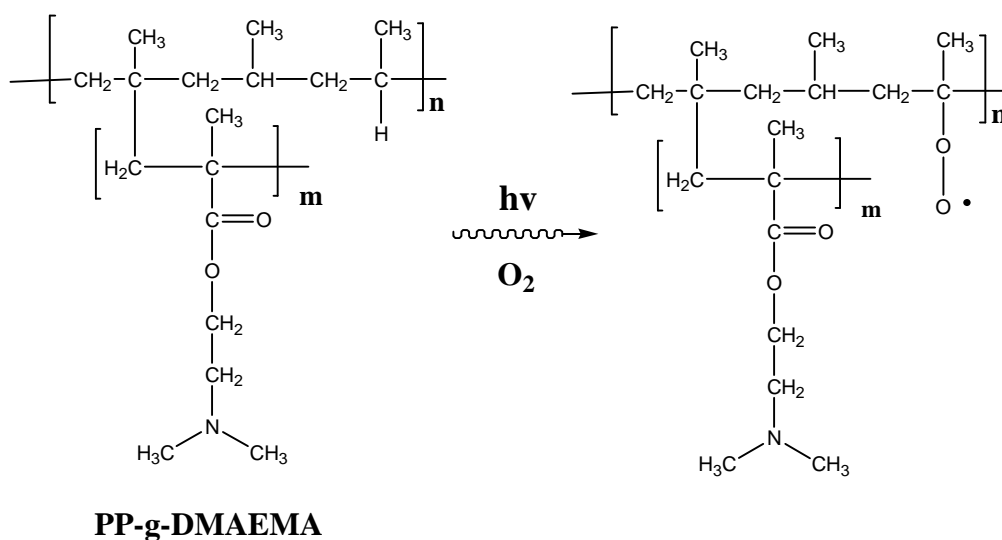
Generalmente, un incremento en la temperatura da como resultado una mayor descomposición de peróxidos e hidroperóxidos (formados previamente en PP-g-DMAEMA durante la irradiación) y una mayor difusión del monómero en la película, por lo tanto, se esperaría que el porcentaje de injerto aumente cuando la temperatura es incrementada. Sin embargo, un incremento en la temperatura (en este caso en particular de 60 a 70 °C) provoca una disminución en el porcentaje de injerto. Esto se puede deber a que a 70 °C la homopolimerización de NIPAAm se ve favorecida provocando que el proceso de injerto se vea menguado. Por otro lado, se observa que el porcentaje de injerto máximo se alcanza en tiempos de reacción de alrededor de 12 horas.

El efecto de la concentración de NIPAAm en el porcentaje de injerto a 60 °C fue examinado. La gráfica en la Figura 3 muestra que el porcentaje de injerto aumenta dramáticamente cuando la concentración de NIPAAm es incrementada a 1 mol L<sup>-1</sup>.

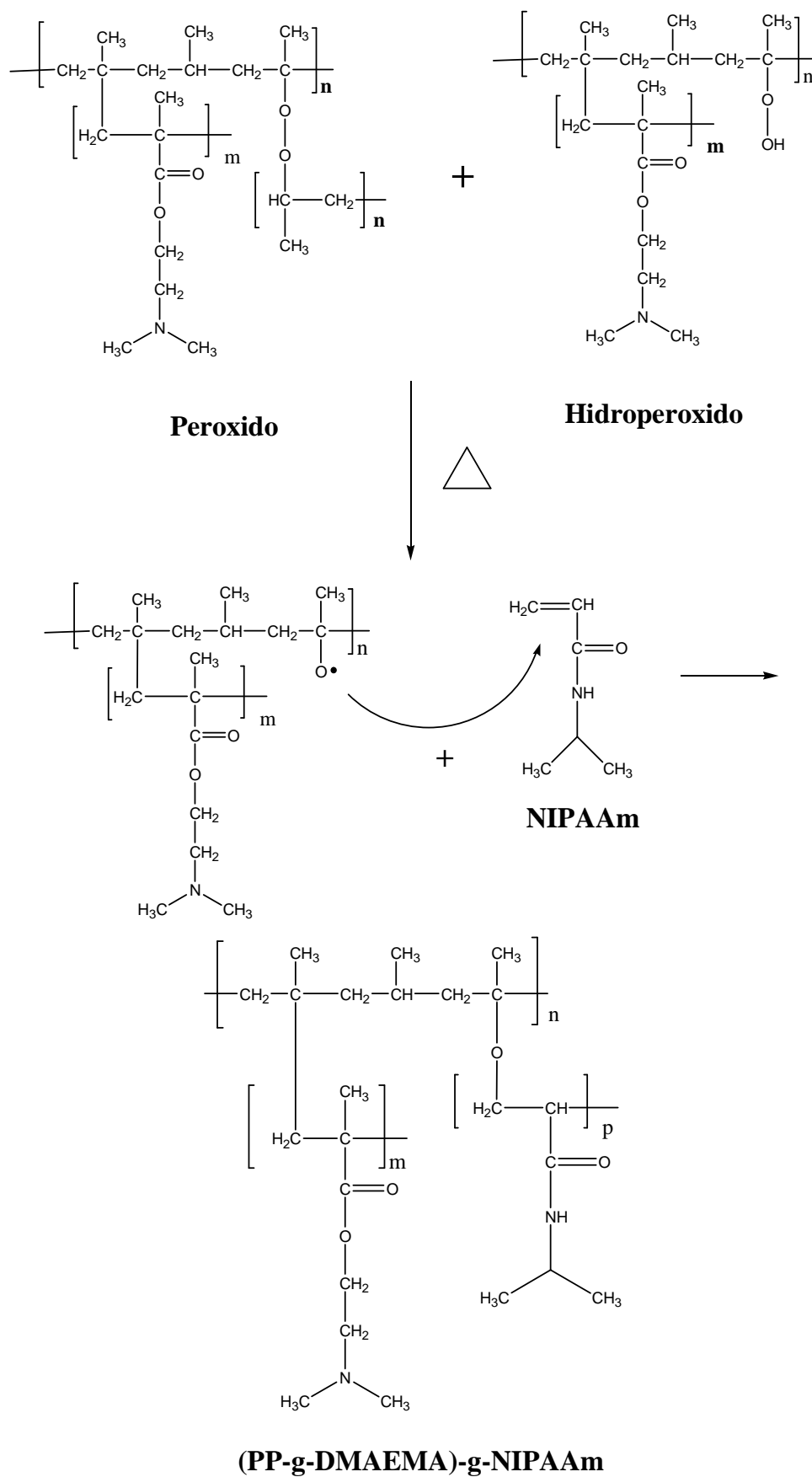


*Figura 3. Dependencia del porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA 100% con respecto a la concentración del monómero; dosis de preirradiación 100 kGy; temperatura de reacción 60 °C; tiempo de reacción 5 h.*

El esquema 2 muestra el proceso de injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA por el método de preirradiación oxidativa.







Esquema 2. Mecanismo del proceso de injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA por el método de preirradiación oxidativa.

## 6.2 Pruebas de hinchamiento.

### 6.2.1 Determinación del tiempo de hinchamiento límite.

Para llevar a cabo la determinación de LCST y pH crítico es indispensable conocer previamente el tiempo de hinchamiento límite de los copolímeros de injerto. La Figura 4 muestra la dependencia del porcentaje de hinchamiento con respecto al tiempo.

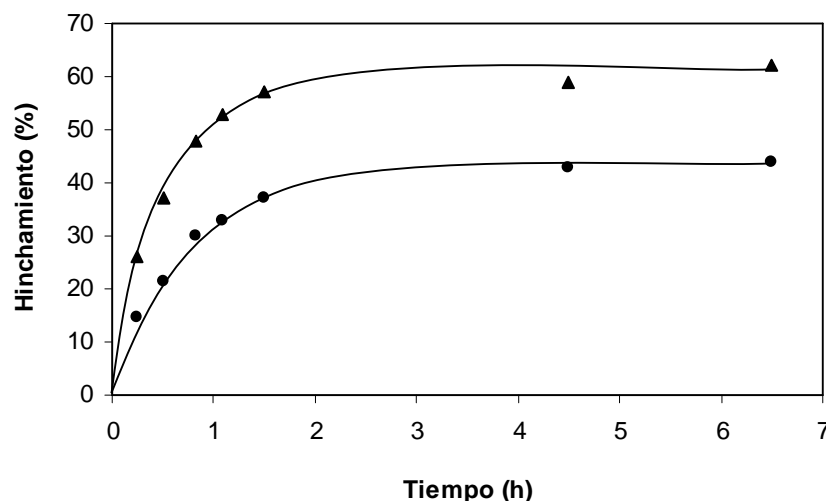


Figura 4. Tiempo de hinchamiento límite para PP-g-DMAEMA 194 % (●) y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm 16 % (▲).

La gráfica muestra que los copolímeros de injerto de PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm alcanzan su mayor hinchamiento alrededor de 2 horas. Por lo tanto, este tiempo fue empleado para los estudios posteriores de la dependencia del porcentaje de hinchamiento con respecto a temperatura y pH, es decir, determinación de LCST y pH crítico respectivamente.

### 6.2.2 Determinación de LCST.

Primeramente se determinó la LCST para el copolímero PP-g-DMAEMA. El copolímero mostró una LCST alrededor de 40-42 °C (Fig. 5). Estos valores concuerdan con aquellos reportados en la literatura para el P(DMAEMA).<sup>49, 59, 68</sup>

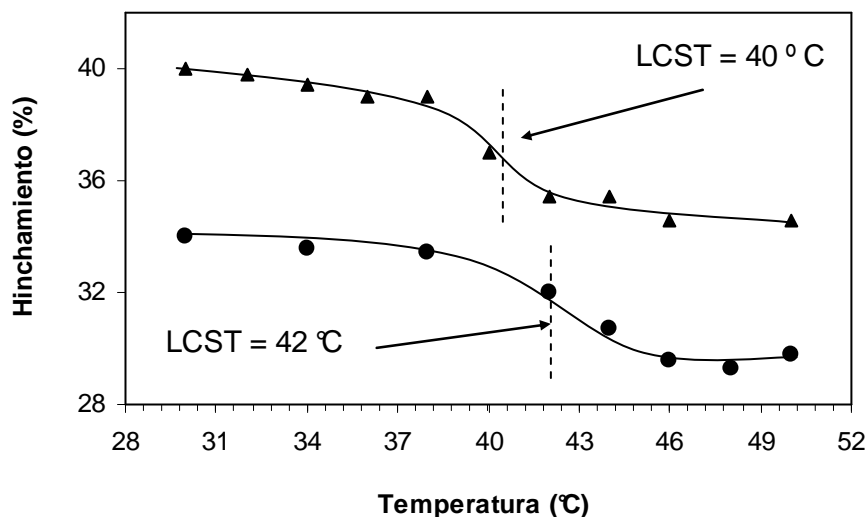


Figura 5. Determinación de la LCST en agua destilada para PP-g-DMAEMA 92 % (●) y PP-g-DMAEMA 133 % (▲).

Posteriormente se determinó para los copolímeros de injerto binario. La Figura 6 muestra una LCST alrededor de 38 °C correspondiente al P(DMAEMA). Además se logra ver un cambio alrededor de 31 °C debida probablemente a la LCST del P(NIPAAm). Para apoyar esta hipótesis, se determinó la dependencia del porcentaje de hinchamiento para copolímeros de injerto con un mayor contenido de NIPAAm.

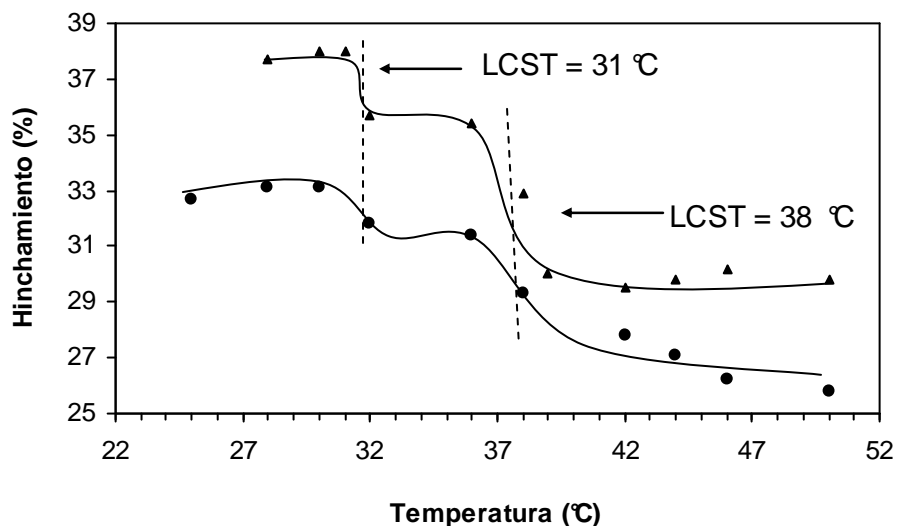


Figura 6. Dependencia del porcentaje de hinchamiento con respecto a la temperatura en agua para (PP-g-DMAEMA 96 %)-g-NIPAAm 30 % (●) y (PP-g-DMAEMA 113 %)-g-NIPAAm 80 % (▲).

La Figura 7 muestra con claridad la existencia de dos LCST: una alrededor de 34 °C debida a la presencia de P(NIPAAm) y una más en 42 °C correspondiente al P(DMAEMA). Conforme aumenta el contenido de NIPAAm en (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm, la respuesta del copolímero a la temperatura se hace mas evidente a una temperatura de 32 °C, mientras que la respuesta debida al P(DMAEMA) empieza a desaparecer (Fig. 8). Estos resultados evidencian que existe una fuerte dependencia de la respuesta a la temperatura con respecto a la composición del copolímero.

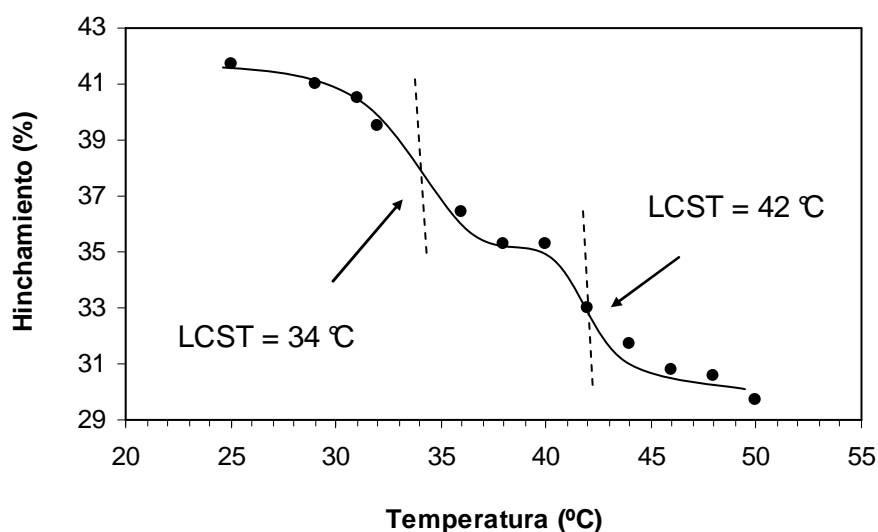


Figura 7. Determinación de LCST en agua destilada para (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm 90 % (●).

Las Figuras 5, 6, 7 y 8 muestran que conforme la temperatura aumenta el porcentaje de hinchamiento decrece. La razón principal de este comportamiento es atribuido a cambios en la estructura de las cadenas del copolímero. A temperaturas por debajo de la LCST (para cada uno de los componentes) las cadenas tienen una estructura helicoidal y los grupos hidrofílicos (grupos éster y amida del DMAEMA y NIPAAm respectivamente) del copolímero forman puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, mientras que cuando la temperatura es incrementada por arriba de la LCST, las cadenas experimentan un cambio en su estructura provocando que las interacciones polímero-polímero se incrementen y como consecuencia ocurre la liberación de moléculas de agua disminuyendo el porcentaje de hinchamiento (Esquema 3).<sup>11, 40</sup>

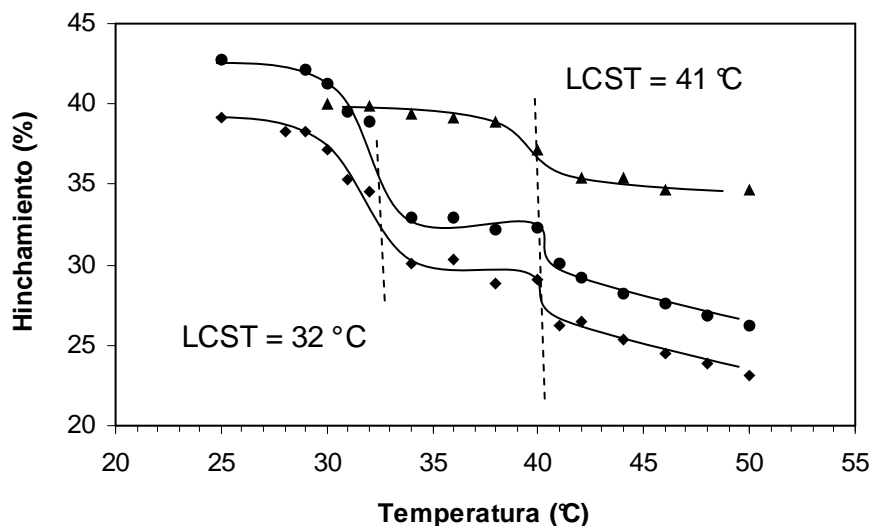
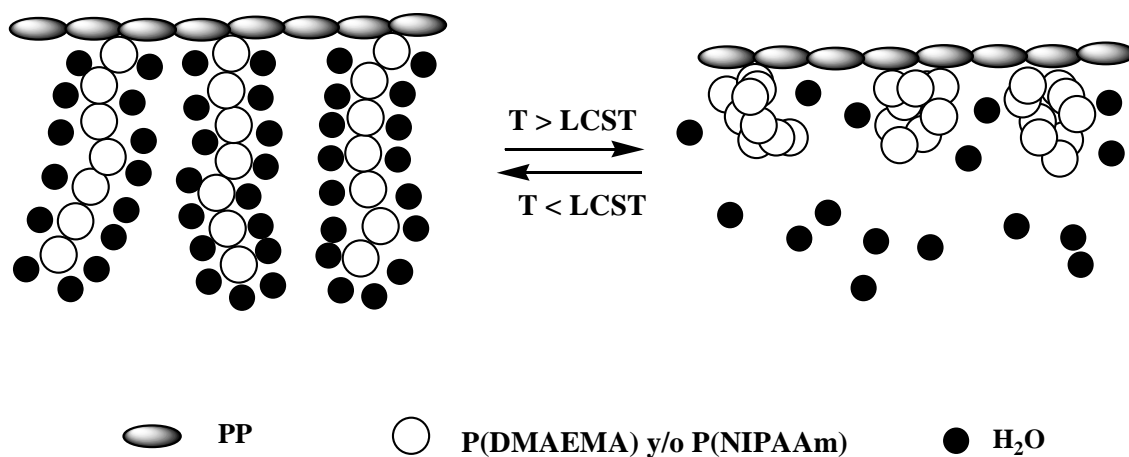


Figura 8. Determinación de la LCST en agua destilada para PP-g-DMAEMA (▲) y para el copolímero de injerto binario a diferentes porcentajes de NIPAAm: 240 (●) y 340 (◆).



Esquema 3. Efecto de la temperatura sobre el % de hinchamiento en agua.

Además se llevo acabo la determinación de LCST en una solución básica ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) para estudiar el efecto del pH sobre el valor de la misma. Primeramente se determinó la LCST del PP-g-DMAEMA. La Figura 9 muestra que la transición de LCST se ve ligeramente afectada cuando el pH de la solución es básico comparada con la LCST en agua destilada. Además se observa una disminución del porcentaje de hinchamiento como es de esperarse cuando se compara con aquel hinchamiento llevado a cabo en agua destilada.

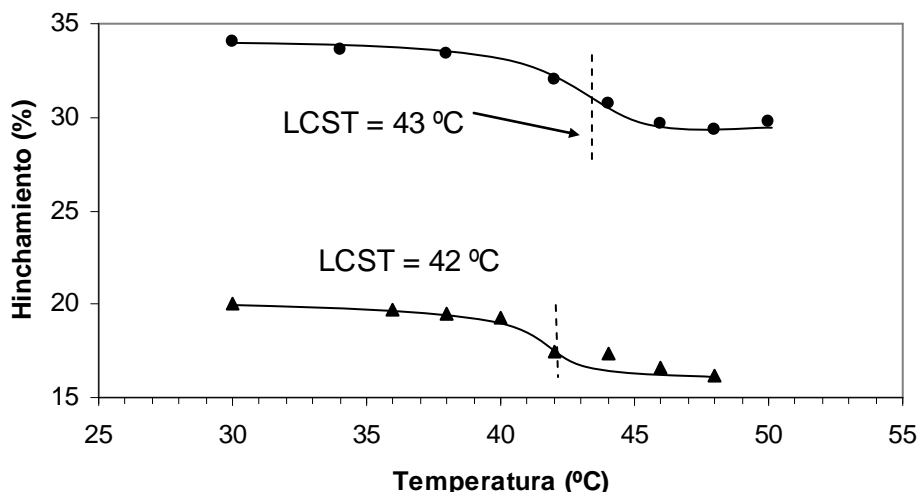


Figura 9. Determinación de LCST para PP-g-DMAEMA en agua destilada (●) y medio básico (▲).

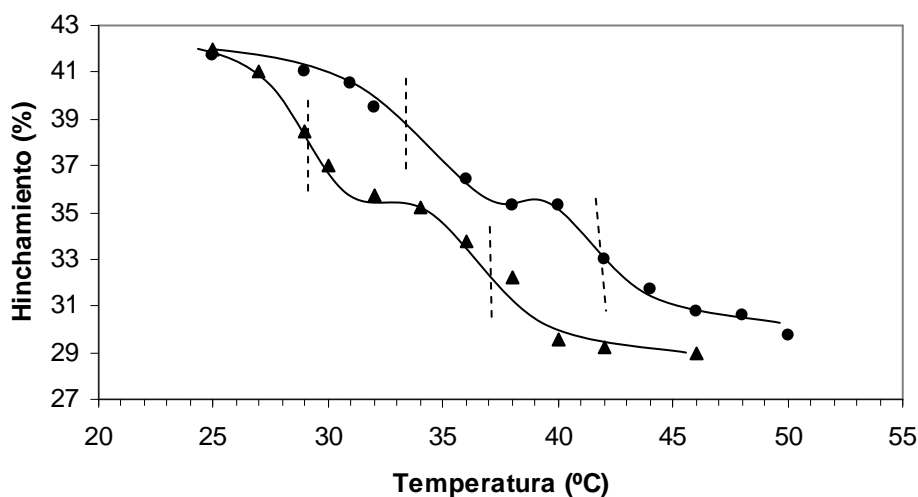


Figura 10. Efecto del pH sobre la LCST para (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm: en agua destilada (●) y en medio básico (▲).

La Figura 10 muestra el efecto del pH sobre la LCST del copolímero binario. Cuando el pH del medio es básico, el copolímero experimenta un desplazamiento de la LCST a temperaturas inferiores (29 y 37 °C) comparadas con aquellas que se obtienen cuando la determinación se lleva a cabo en agua destilada (33 y 42 °C). Emileh y col.<sup>59</sup> observaron el mismo efecto para hidrogeles de P(DMAEMA). Encontraron un valor de LCST para P(DMAEMA) de 40 °C a un pH básico. Conforme el valor de pH disminuía, la LCST se presentaba a temperaturas superiores. Este comportamiento puede ser explicado como

sigue: el aumento del valor de pH provoca que la hidrofiliidad del copolímero disminuya (debido a la desprotonación de los grupos amino en P(DMAEMA)) lo cual provoca un desplazamiento de la LCST a temperaturas menores.

Una interesante observación con respecto al comportamiento del porcentaje de hinchamiento es hecha cuando se compara dicho comportamiento en agua destilada y medio básico para un copolímero de injerto binario con bajo contenido (30 %) de NIPAAm (Fig. 11). En agua destilada, como se discutió anteriormente, la LCST debida al P(NIPAAm) no logra observarse con claridad puesto que P(DMAEMA) absorbe más cantidad de agua debido a su mayor contenido en (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm. Cuando un copolímero de la misma composición es estudiado bajo condiciones básicas, se observa que la capacidad de respuesta a la temperatura por parte del P(NIPAAm) se incrementa. La razón de este comportamiento es que en condiciones básicas las cadenas P(DMAEMA) tienen una estructura globular [43, 44] donde predominan las interacciones polímero-polímero provocando que las cadenas de P(DMAEMA) sean incapaces formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. Caso contrario ocurre con las cadenas de P(NIPAAm) las cuales si pueden formar puentes de hidrógeno con moléculas de agua (Esquema 4).

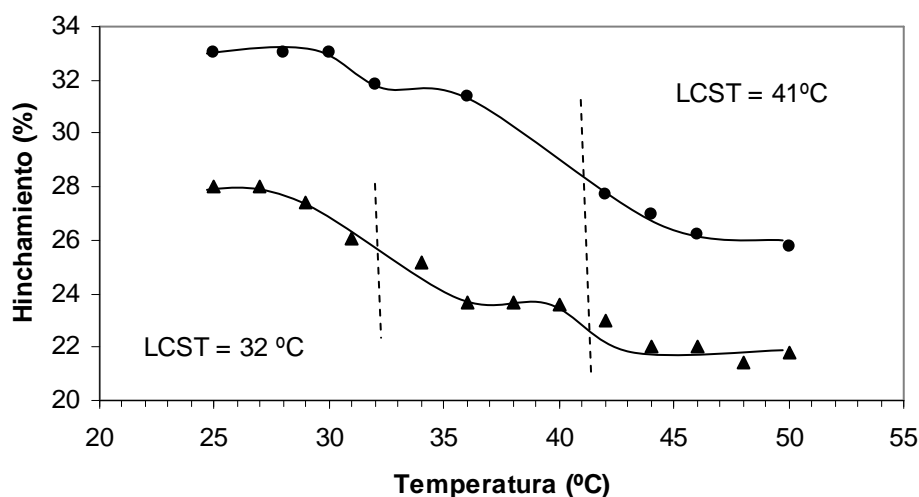
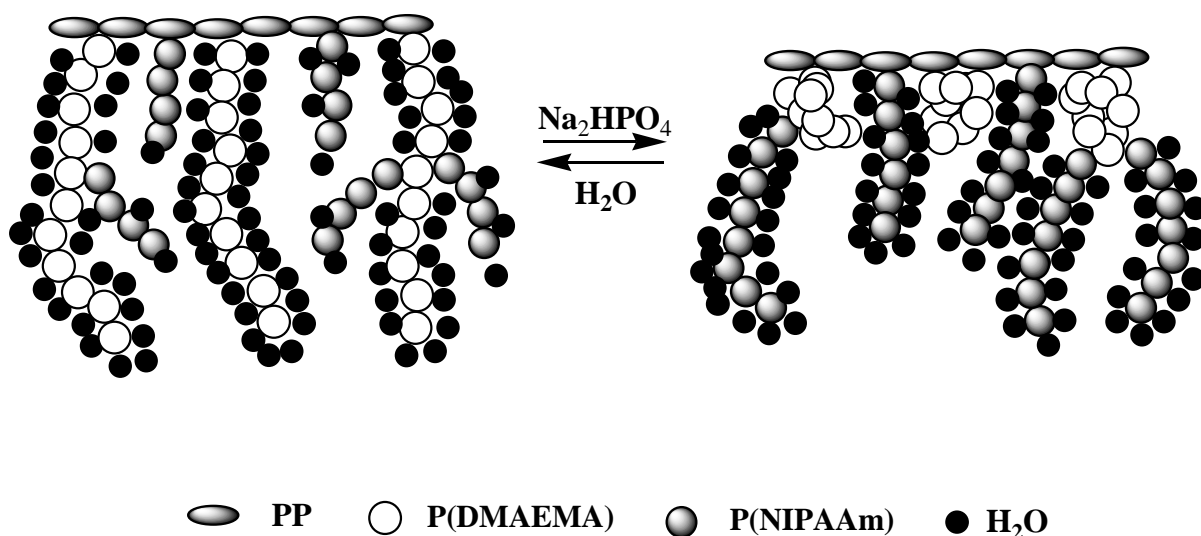


Figura 11. Efecto del pH en la capacidad de respuesta del P(NIPAAm) a la temperatura en (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm: en agua destilada (●) y en medio básico (▲).



Esquema 4. Comportamiento de (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm en H<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Un comportamiento completamente distinto fue observado cuando las mediciones fueron llevadas a cabo en un medio ácido. La Figura 12 muestra la dependencia del porcentaje de hinchamiento en ácido cítrico como una función de la temperatura para PP-g-DMAEMA y el copolímero de injerto binario con un contenido de NIPAAm de 30 %.

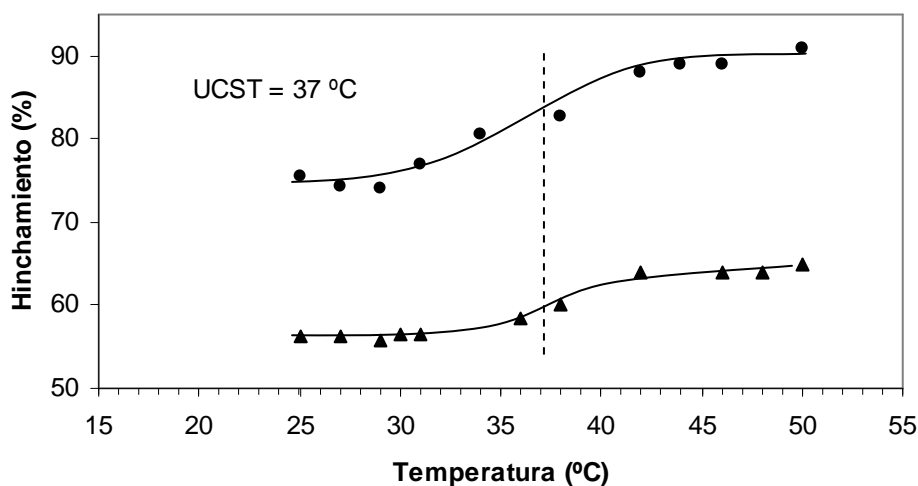
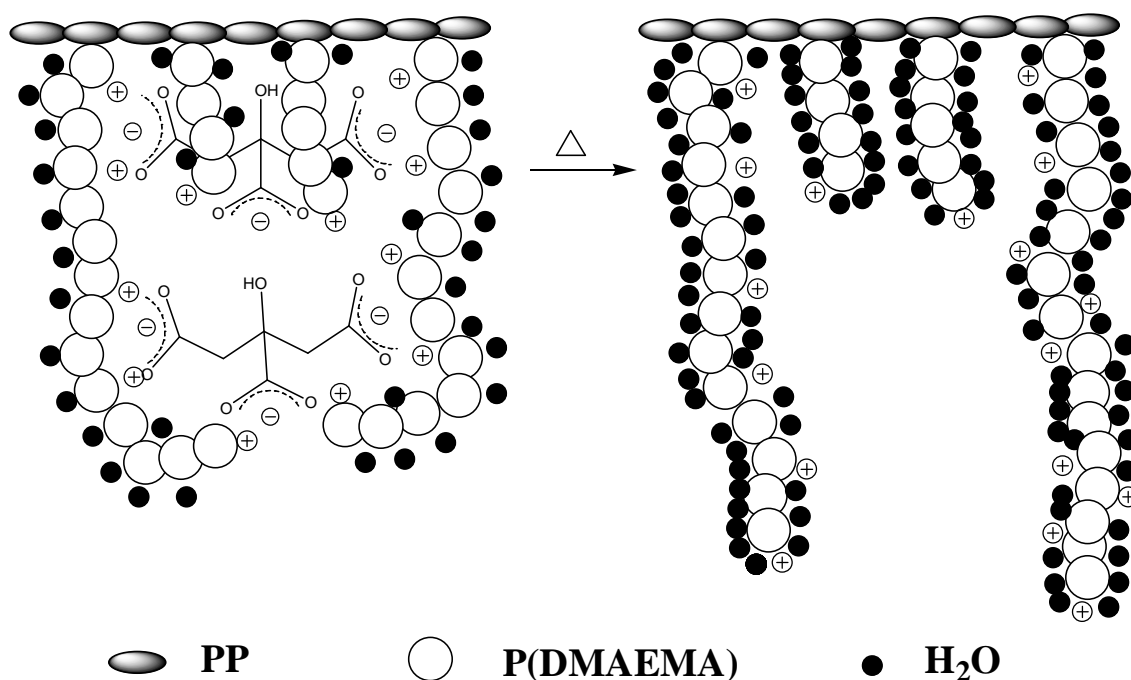


Figura 12. Comportamiento en medio ácido de PP-g-DMAEMA 61 % (▲) y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm 30 % (●).

Las gráficas muestran que estos copolímeros presentan un mayor porcentaje de hinchamiento conforme la temperatura se incrementa. Como se puede observar,



alrededor de 37 °C es encontrada una UCST. En la literatura hay muy pocos ejemplos de sistemas poliméricos que exhiban un comportamiento de UCST. Por un lado, en un trabajo previo, Burillo y col.<sup>104</sup> estudiaron el comportamiento de películas de PP-g-DMAEMA en medio ácido encontrando un valor de UCST en 39 °C. Por otro lado Plamper y col.<sup>105</sup> reportan un comportamiento de UCST para una solución de P(DMAEMA) en presencia de pequeñas cantidades del contraión trivalente  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  en medio ácido. Así, el comportamiento de UCST en este trabajo para los copolímeros PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm se puede deber a las fuertes interacciones electrostáticas entre los contraiones citrato de la solución amortiguadora (los cuales son trivalentes) con las cadenas protonadas de P(DMAEMA). Esta fuerte interacción causa que las cadenas de P(DMAEMA) se interconecten entre sí. Al aumentar la temperatura estas interacciones disminuyen provocando que el porcentaje de hinchamiento aumente y se presente el comportamiento de UCST.



*Esquema 5. Representación de la interacción de los contraiones citrato con las cadenas de P(DMAEMA).*

Por otro lado, es conocido que algunos sistemas poliméricos presentan una LCST y UCST.<sup>106-108</sup> Bokias y col.<sup>109</sup> reportan el comportamiento de PNIPAAm-co-PAAc. El PAAc, contrario al NIPAAm exhibe una UCST.<sup>110</sup> Estos autores reportan que el

comportamiento hacia una LCST ó una UCST por parte del copolímero PNIPAAm-co-PAAC depende de su composición. Encontraron que cuando la composición del copolímero es rica en PAAC en comparación con PNIPAAm, el copolímero presentaba una UCST, mientras que cuando la composición de P(NIPAAm) aumentaba, el copolímero exhibía una LCST. Incluso estos autores mencionan que a cierta composición del copolímero, éste mostraba una UCST y LCST a la vez.

Con el antecedente de estos resultados, se investigó el comportamiento del copolímero de injerto binario con un mayor contenido de NIPAAm. Y en efecto, el copolímero (PP-g-DMAEMA 40%)-g-NIPAAm 130 % presentó una LCST debida al P(NIPAAm) en 31 °C (Fig. 13).

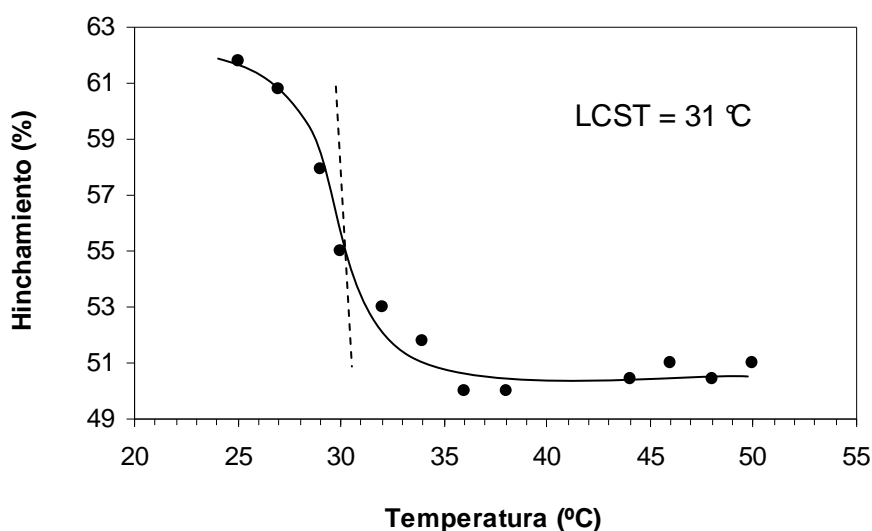


Figura 13. Dependencia del porcentaje de hinchamiento con respecto a la temperatura en medio ácido para (PP-g-DMAEMA 40%)-g-NIPAAm 130 % (●).

### 6.2.3 Determinación de pH crítico.

La Figura 14 muestra el porcentaje de hinchamiento a temperatura ambiente para PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm con diferentes porcentajes de NIPAAm como una función del pH.

Como se puede observar, el porcentaje de hinchamiento para PP-g-DMAEMA disminuye dramáticamente en 7.6 (valor de pH crítico). Este valor concuerda con

aquellos valores de pH críticos reportados en la literatura para P(DMAEMA).<sup>43, 59, 76, 111</sup> La explicación de este comportamiento es el siguiente: por debajo de un pH de 7.6 los grupos amino del P(DMAEMA) están protonados y por lo tanto las cadenas de P(DMAEMA) solvatadas por moléculas de agua. Mientras que cuando el pH es incrementado por arriba de 7.6 los grupos aminos son desprotonados lo que permite un aumento en las interacciones entre las cadenas poliméricas del P(DMAEMA) provocando una disminución del porcentaje de hinchamiento.

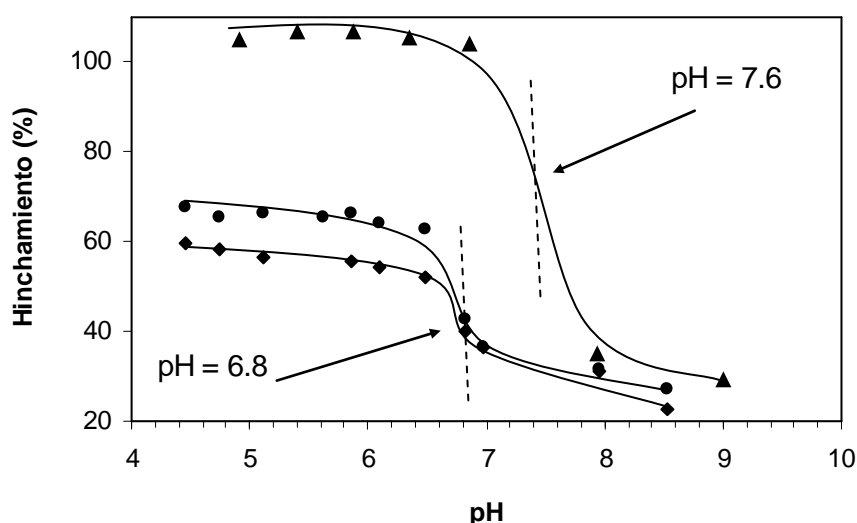
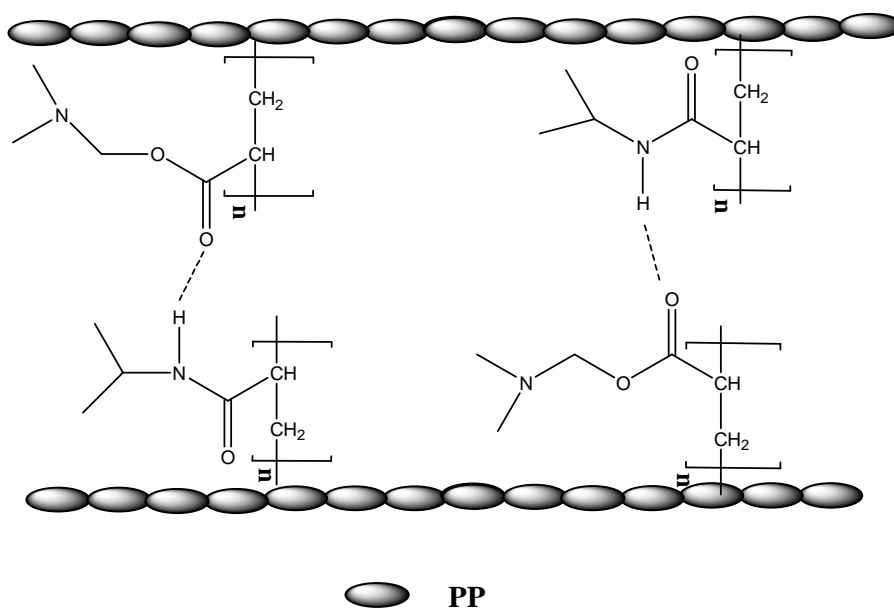


Figura 14. Determinación del pH crítico a temperatura ambiente para PP-g-DMAEMA (▲) y para (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm a diferentes porcentajes de NIPAAm: 80 (◆), 200 (●).

Por otro lado, (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm exhibió un pH crítico en 6.8. Un decremento en el porcentaje de hinchamiento en comparación con PP-g-DMAEMA es observado. Esto se debe que existen interacciones de puentes de hidrógeno a través de los grupos amino de las cadenas de P(DMAEMA) y los grupos amida de las cadenas de P(NIPAAm) lo cual provoca una menor exposición a las moléculas de agua (Esquema 5). Además como puede ser visto en la Figura 14, el copolímero de injerto binario mostró un valor de pH crítico menor al del PP-g-DMAEMA. Este desplazamiento puede ser explicado debido a la contribución hidrofóbica del comonomero P(NIPAAm).<sup>43, 58, 112, 113</sup> La transición del pH crítico esta gobernada por el equilibrio entre las repulsiones electrostáticas y las interacciones hidrofóbicas. Así, para una polibase conforme la hidrofobicidad es incrementada, un mayor grado de ionización es requerido para que se de un equilibrio y por lo tanto el valor del pH crítico será menor.<sup>59</sup>



Esquema 6. Formación de puentes de hidrógeno entre P(DMAEMA) y P(NIPAAm).

Además se determinó el pH crítico a 50 °C, es decir, a una temperatura por arriba de la LCST del P(NIPAAm) y P(DMAEMA). La Figura 15 muestra que no existe un efecto significativo de la temperatura sobre los valores de pH crítico de PP-g-DMAEMA y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm cuando se comparan con aquellos obtenidos a temperatura ambiente (Fig. 14).

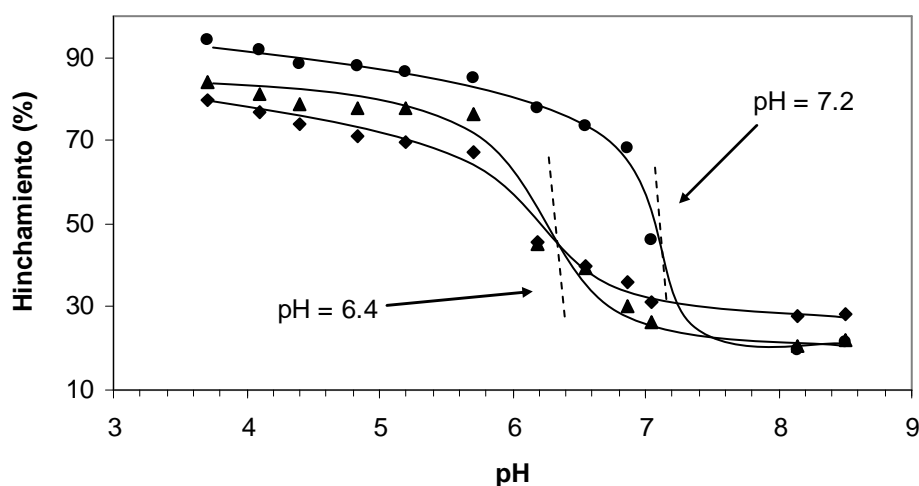


Figura 15. Determinación del pH crítico a 50 °C para PP-g-DMAEMA (●) y (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm a diferentes porcentajes de NIPAAm: 30 (▲), 140 (◆).

### 6.3 Caracterización del copolímero (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.

#### 6.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

El injerto de DMAEMA y NIPAAm en las películas de PP fue confirmado por FTIR-ATR. La Figura 16 muestra los espectros de: PP el cual exhibe unas absorciones en 1375 y 1452  $\text{cm}^{-1}$  debidas a las torsiones simétrica y asimétrica de los grupos  $\text{CH}_3$  respectivamente, así como bandas debidas a estiramientos de los grupos  $\text{CH}_2$  entre 2950 y 2838  $\text{cm}^{-1}$ ; DMAEMA con una banda en 1715  $\text{cm}^{-1}$  debida al grupo  $\text{C}=\text{O}$  y una señal en 1157  $\text{cm}^{-1}$  para el estiramiento  $\text{C}-\text{C}(\text{=O})-\text{O}$ ; NIPAAm presenta una señal debida al grupo  $\text{C}=\text{O}$  en 1638  $\text{cm}^{-1}$ , una banda en 3285  $\text{cm}^{-1}$  para el estiramiento  $\text{N}-\text{H}$  y una señal intensa en 1547  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm presenta bandas en 1726  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  del DMAEMA), 1642  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  debida al NIPAAm), señales de estiramientos  $\text{N}-\text{H}$  en 3293  $\text{cm}^{-1}$  (proveniente del NIPAAm) y una absorción característica para amidas secundarias en 1542  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la torsión del grupo  $\text{N}-\text{H}$  del NIPAAm. Estas bandas confirmaron la copolimerización de injerto binario.

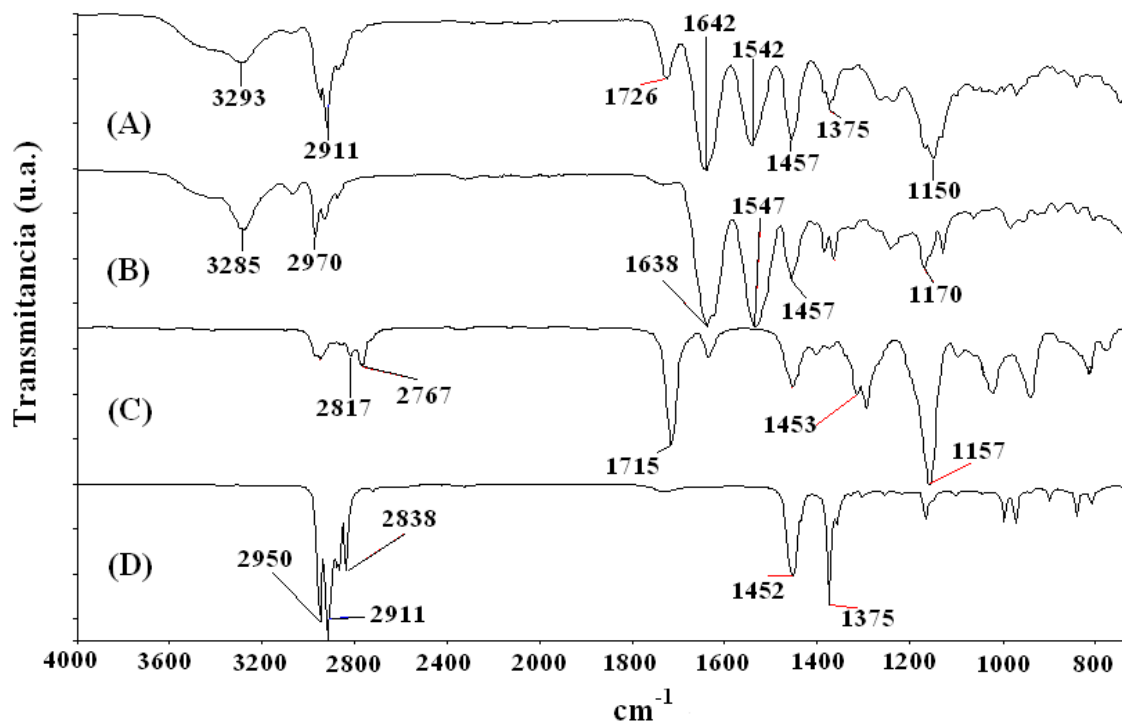


Figura 16. Espectros de FTIR-ATR de: (A) (PP-g-DMAEMA 113 %)-g-NIPAAm 81 %; (B) NIPAAm; (C) DMAEMA; (D) PP.

### 6.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La Tabla 1 muestra las propiedades térmicas para la matriz polimérica de PP empleada en este trabajo, los homopolímeros de P(DMAEMA) y P(NIPAAm) así como para el copolímero de injerto PP-g-DMAEMA.

Polímero	T <sub>g</sub> (°C)	Punto de fusión(°C)
PP	-25	170
P(DMAEMA)	110	-
P(NIPAAm)	87	-
PP-g-DMAEMA	129	171

*Tabla 1. Propiedades térmicas de PP, P(DMAEMA), P(NIPAAm) y PP-g-DMAEMA.*

La tabla muestra valores de T<sub>g</sub> para P(DMAEMA) y P(NIPAAm) obtenidos de las reacciones de copolimerización. Por un lado, la muestra de P(DMAEMA) mostró un valor de T<sub>g</sub> mayor en comparación con aquellos reportados en la literatura (11-20 °C)<sup>114-116</sup>. Sin embargo, estos valores de T<sub>g</sub> reportados son para P(DMAEMA) con bajos pesos moleculares (Mn= 12,000). Es conocido que al incrementar el peso molecular, aumenta el valor de la T<sub>g</sub> hasta un valor constante.<sup>117</sup> Así el valor de la T<sub>g</sub> en este trabajo para PP-g-DMAEMA pudiera sugerir que el peso molecular de las cadenas injertadas de P(DMAEMA) es mucho mayor que el valor anterior. Por otro lado el valor de T<sub>g</sub> del P(NIPAAm) se encuentra en el rango reportado en la literatura.<sup>93, 118</sup> El copolímero PP-g-DMAEMA mostró un valor T<sub>g</sub> de 129 °C muy cercano al del P(DMAEMA) reportado en este trabajo. Asimismo presentó un punto de fusión en 171 °C debida a la matriz polimérica de PP.

Posteriormente, el copolímero de injerto binario (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm fue analizado. La Tabla 2 muestra las propiedades térmicas para este copolímero con diferente contenido de NIPAAm.

Los resultados muestran que la  $T_g$  del copolímero se incrementa cuando el % de NIPAAm aumenta. Este comportamiento podría deberse a la existencia de una interacción entre las cadenas de P(DMAEMA) y P(NIPAAm) como reportan algunos autores para varios copolímeros de P(NIPAAm)<sup>93, 98, 119</sup> y puede ser explicado como sigue: a una mayor interacción polímero-polímero entre P(DMAEMA) y P(NIPAAm) implica una menor movilidad de las cadenas incrementado el valor de la  $T_g$ . La estructura química de los comonómeros sugiere que esta interacción se da a través de la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo éster del P(DMAEMA) y el grupo amida del P(NIPAAm).

<b>% DMAEMA</b>	<b>% NIPAAm</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b>Punto de fusión (°C)</b>
85	32	126	167
101	118	132	168
103	204	131	170
87	443	133	168

*Tabla 2. Propiedades térmicas del copolímero de injerto binario a diferente contenido de NIPAAm.*

Además se puede observar que el copolímero presenta un punto de fusión del PP en todos los copolímeros estudiados. Esto podría indicar que el injerto de NIPAAm en PP-g-DMAEMA no afecta la cristalinidad de la matriz polimérica y que el proceso de injerto ocurre principalmente en las regiones amorfas del PP.

### **6.3.2.1 Determinación de LCST mediante DSC.**

La Figura 17 muestra la evolución del flujo de calor con la temperatura para (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm. Se observa un proceso del tipo endotérmico en 31 °C. Este valor corresponde a la LCST debida a la presencia del P(NIPAAm). Sin embargo no se observó una LCST (alrededor de 40 °C) debida al P(DMAEMA).

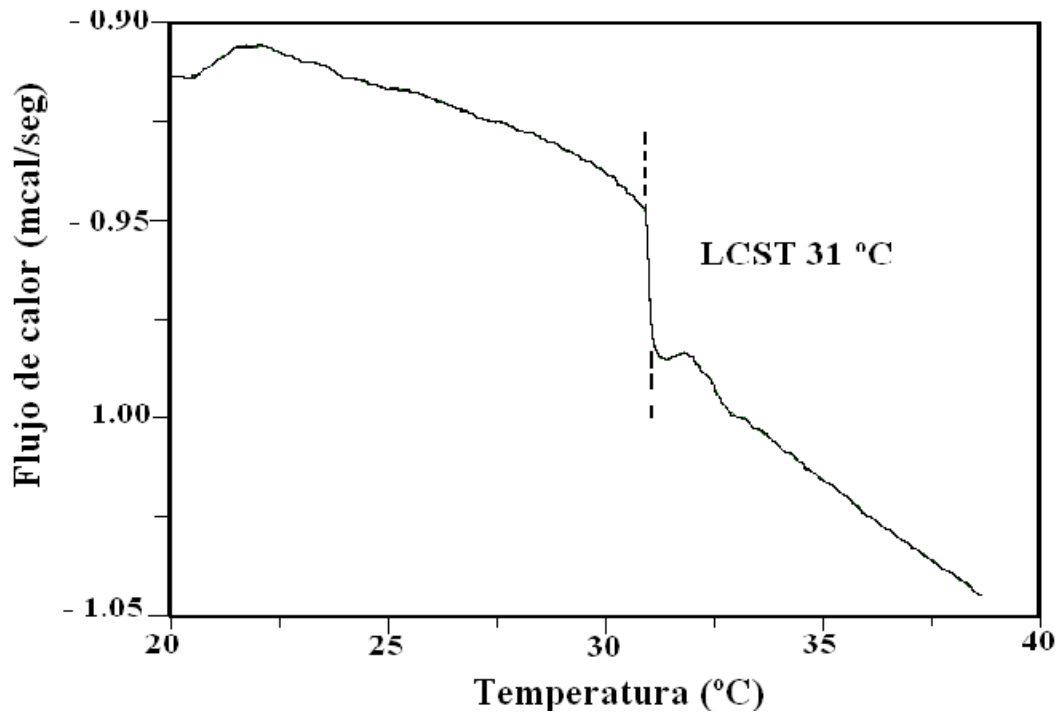


Figura 17. Termograma de DSC para (PP-g-DMAEMA 87 %)-g-NIPAAm 28 %.

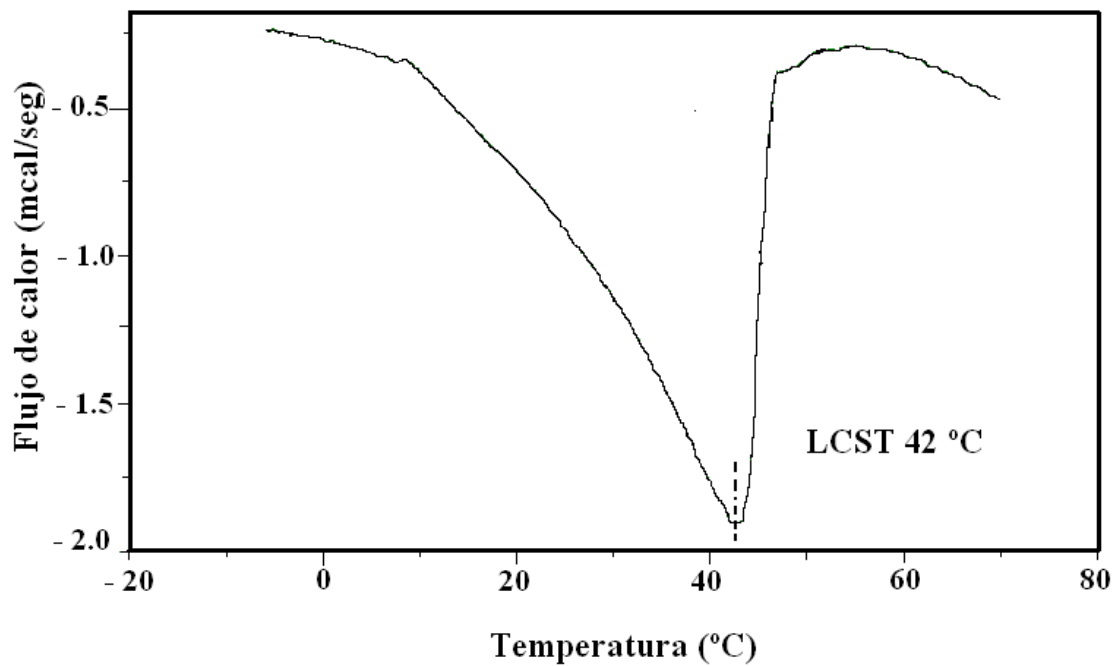


Figura 18. Dependencia del flujo de calor con respecto a la temperatura para (PP-g-DMAEMA 100 %)-g-NIPAAm 200 %.



Se llevo acabo el mismo estudio a otra muestra del copolímero de injerto binario en las mismas condiciones. Para esta muestra se observó un cambio en 43 °C debida probablemente a la LCST del P(DMAEMA) (Fig. 18). Tanto el valor de 31 °C así como el de 43 °C concuerdan con aquellos valores determinados previamente mediante pruebas de hinchamiento este trabajo.

### 6.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Los resultados del análisis termogravimétrico para PP, P(DMAEMA), P(NIPAAm) y PP-g-DMAEMA son mostrados en la Tabla 3. Las temperaturas en las que el copolímero empieza a degradarse concuerdan con aquellas reportadas en la literatura para los homopolímeros de P(DMAEMA)<sup>71, 77</sup> y P(NIPAAm).<sup>93, 97, 119</sup> Para PP se observó una disminución en la temperatura de descomposición (de 428 a 321 °C) cuando es injertado DMAEMA.

<b>Polímero</b>	<b>Temperatura de descomposición (°C) (10 % pérdida en peso)</b>
<b>PP</b>	428
<b>P(DMAEMA)</b>	318
<b>P(NIPAAm)</b>	367
<b>PP-g-DMAEMA</b>	321

*Tabla 3. Resultados del análisis termogravimétrico para PP, P(DMAEMA), P(NIPAAm) y el copolímero de injerto PP-g-DMAEMA.*

La Tabla 4 muestra los resultados de estabilidad térmica del copolímero de injerto binario a diferentes porcentajes de NIPAAm. Se puede observar que no existe una dependencia significativa en la estabilidad térmica hasta un contenido de NIPAAm de 204 %. Cuando el contenido de NIPAAm aumenta a 443 %, la estabilidad aumentó hasta una temperatura de 380 °C. Esta temperatura es muy cercana a la del P(NIPAAm).

% DMAEMA	% NIPAAm	Temperatura de descomposición (°C) (10 % pérdida en peso)
107	33	319
103	90	320
103	204	324
87	443	380

Tabla 4. Análisis termogravimétrico para el copolímero de injerto binario a diferente contenido de NIPAAm.

### 6.3.4 Ángulo de Contacto.

#### 6.3.4.1 Determinación de la LCST.

La respuesta a la temperatura de los copolímeros de injerto fue confirmada por la técnica de ángulo de contacto. La Figura 19 muestra el ángulo de contacto como una función de la temperatura para PP-g-DMAEMA. El copolímero presentó una LCST de 40 °C.

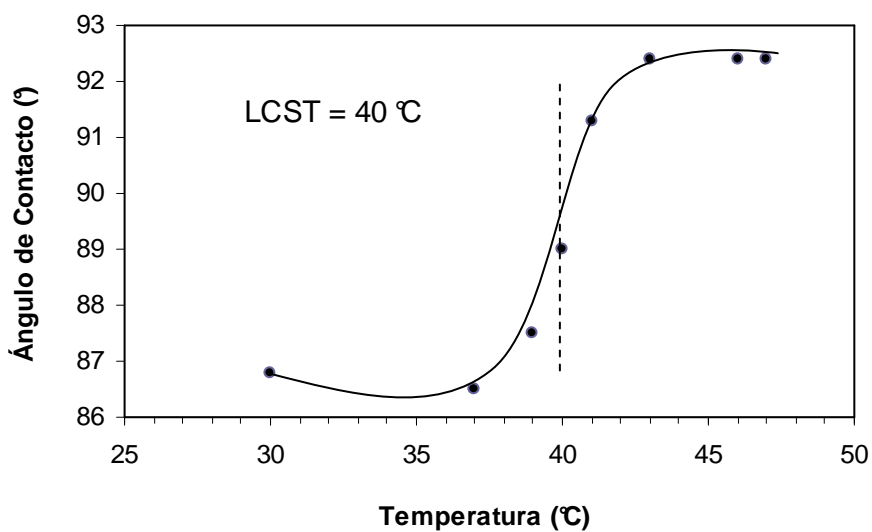


Figura 19. Determinación de la LCST para PP-g-DMAEMA 69 % (●) mediante ángulo de contacto.

Posteriormente se determinó la variación del ángulo de contacto con respecto a la temperatura para el copolímero binario (Fig. 20). El copolímero exhibió un cambio en el ángulo de contacto a una temperatura de 30 °C debida al P(NIPAAm) y posteriormente una LCST a 40 °C debida al P(DMAEMA).

Cuando la temperatura es incrementada por arriba de la LCST, la superficie del copolímero binario tiende a ser hidrofóbica y por lo tanto un incremento en el ángulo de contacto es observado. Mediante esta técnica se demostró que el copolímero de injerto binario presenta dos LCST.

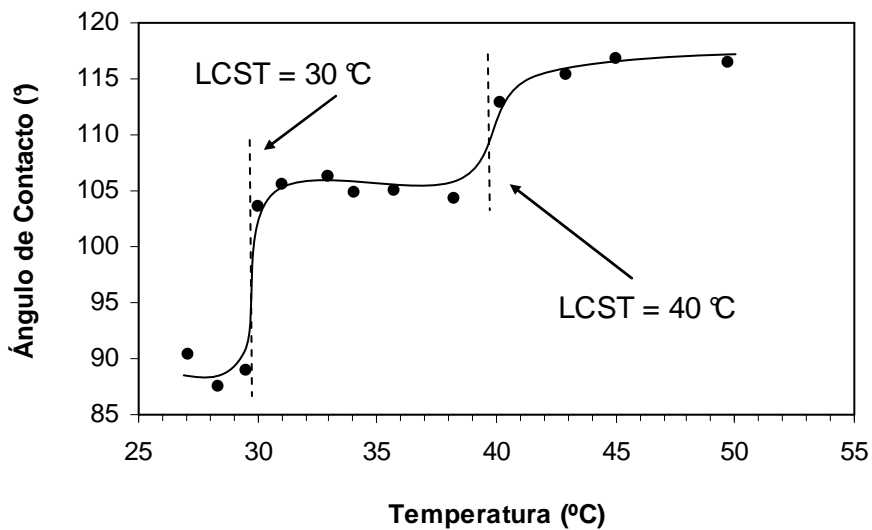


Figura 20. Dependencia del ángulo de contacto con respecto a la temperatura para (PP-g-DMAEMA 66 %)-g-NIPAAm 73 % (●).

#### 6.3.4.2 Determinación de pH crítico.

La respuesta al pH de los copolímeros de injerto fue comprobada mediante la técnica de ángulo de contacto. La Figura 21 muestra la dependencia del ángulo de contacto con respecto al pH para PP-g-DMAEMA y el copolímero de injerto binario. PP-g-DMAEMA mostró un valor de pH crítico de 6.8 mientras que (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm presentó un valor de 5.6. Se observó el mismo desplazamiento del pH a un valor más bajo para el copolímero de injerto binario como en el caso de las pruebas de hinchamiento.

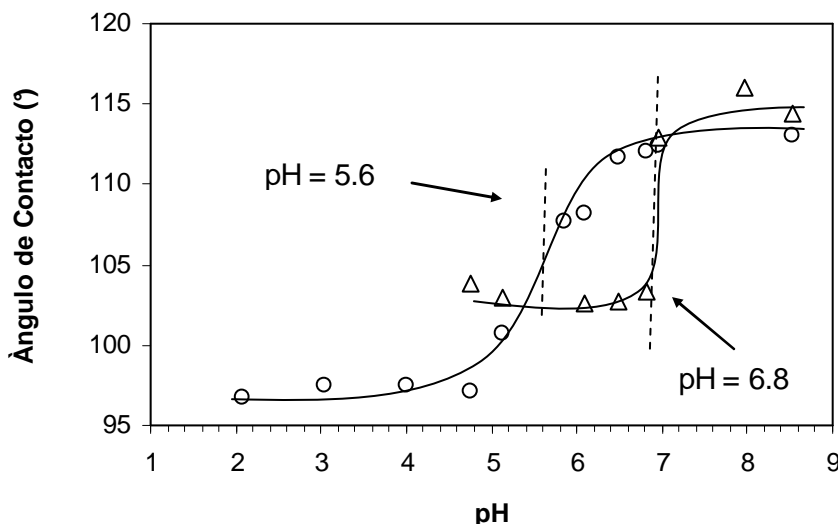


Figura 21. Determinación del pH crítico mediante ángulo de contacto para PP-g-DMAEMA 69 % (Δ) y (PP-g-DMAEMA 61 %)-g-NIPAAm 30 % (○).

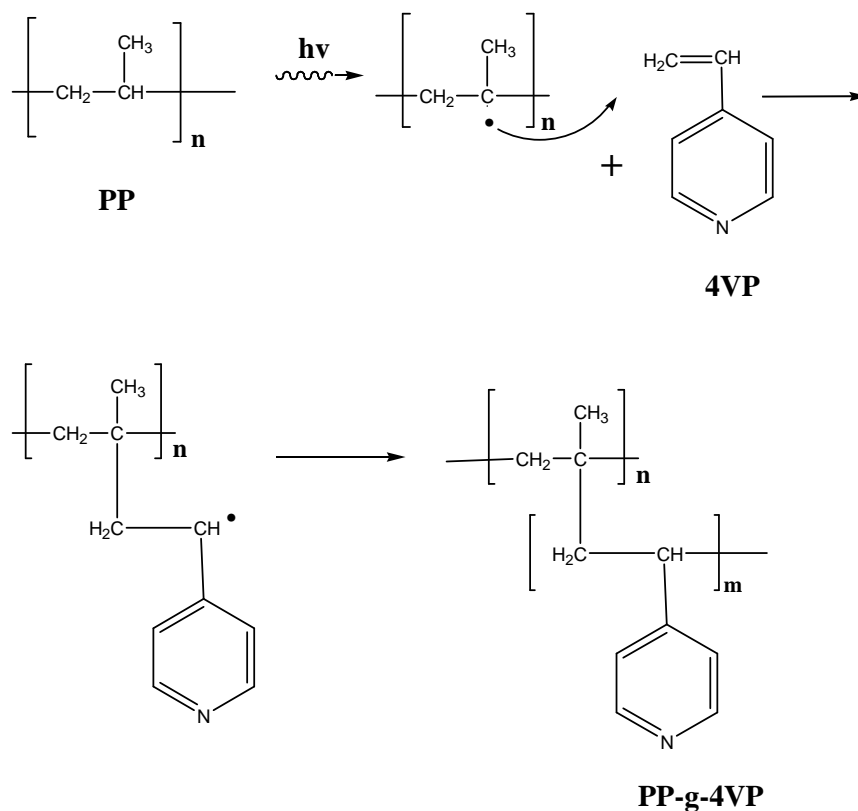
#### 6.4 Síntesis del copolímero de injerto binario (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.

##### 6.4.1 Síntesis de PP-g-4VP por el método directo.

El copolímero de injerto PP-g-4VP fue sintetizado a una dosis de irradiación de 10 y 5 kGy empleando una mezcla de 4VP/diclorometano (1/1, v/v). Se obtuvieron porcentajes de injerto alrededor de 80 y 30 respectivamente. El Esquema 6 muestra el proceso de injerto de 4VP en PP por el método directo.

##### 6.4.2 Síntesis de (PP-g-4VP)-g-NIPAAm por el método de preirradiación oxidativa.

La Figura 22 muestra el porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP como una función de la dosis de irradiación. Las gráficas muestran que el porcentaje de injerto incrementa hasta un máximo aproximadamente a una dosis de irradiación de 40 kGy. Esto se debe a que a dosis por arriba de 40 kGy existe una recombinación de radicales sobre la película de PP-g-4VP cuando esta es irradiada lo que provoca que el número de centros reactivos de injerto sobre dicha película permanezca constante. Además se observa que existe una fuerte dependencia del porcentaje de injerto cuando la concentración de NIPAAm es incrementada de 0.5 a 1 mol L<sup>-1</sup>.



Esquema 7. Mecanismo del proceso de injerto de 4VP en PP mediante el método directo.

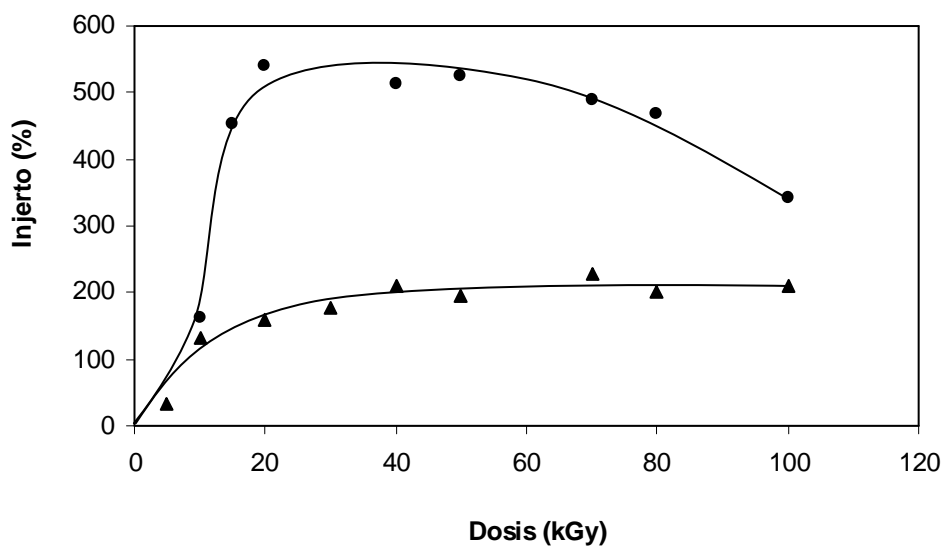


Figura 22. Porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP como una función de la dosis de irradiación a diferente concentración de monómero:  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  (▲) y  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (●); tiempo de reacción 5 h; temperatura  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Se investigó la dependencia del porcentaje de injerto de NIPAAm con respecto al contenido de 4VP en PP-g-4VP (Fig. 23). Los resultados muestran que no existe una dependencia significativa sobre el porcentaje de injerto del monómero. Esto se debe probablemente a que el injerto de NIPAAm en PP-g-4VP se lleva a cabo principalmente sobre la matriz polimérica de PP.

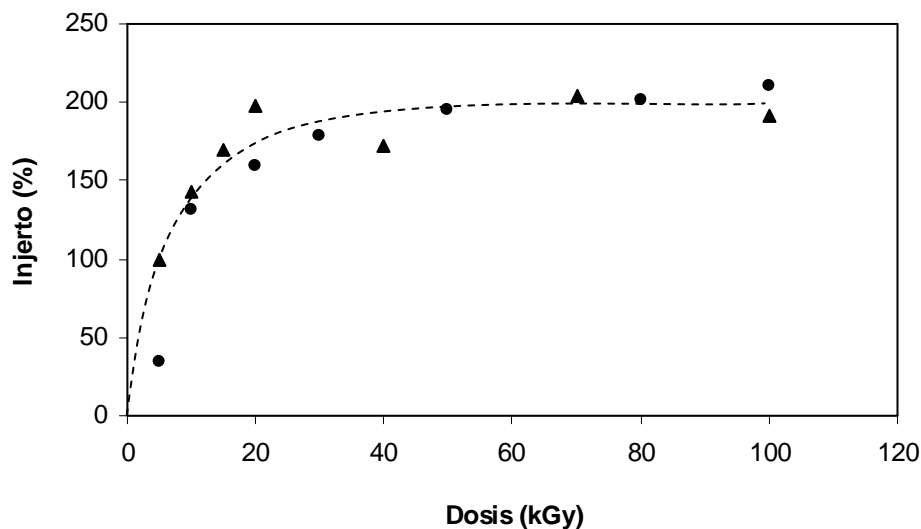


Figura 23. Efecto de la dosis de irradiación sobre el porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP 80 % (●) y PP-g-4VP 30% (▲); tiempo de reacción 5 h; temperatura de reacción 60 °C; concentración de NIPAAm 0.5 mol L<sup>-1</sup>.

La dependencia del porcentaje de injerto con respecto al tiempo y temperatura de reacción a una concentración de NIPAAm de 1 mol L<sup>-1</sup> es mostrada en la Figura 24.

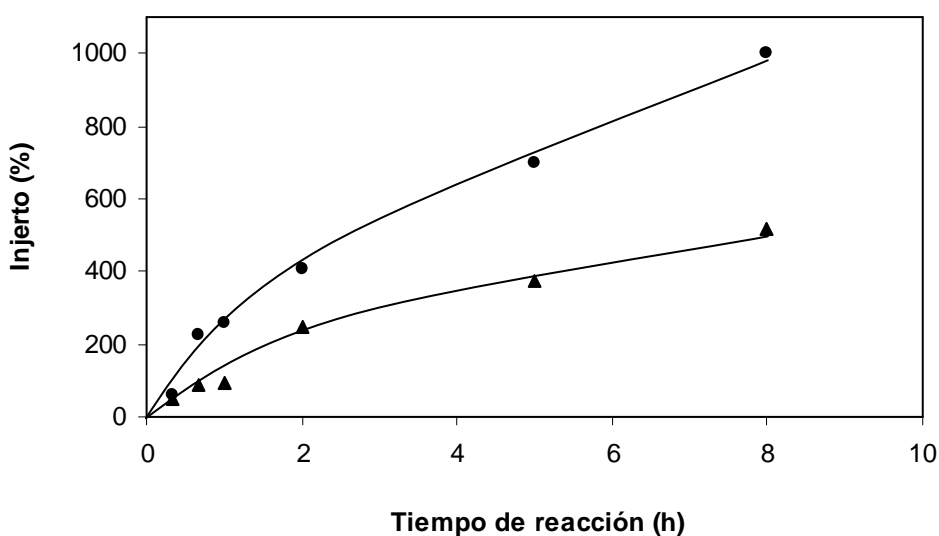


Figura 24. Evolución del porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP con respecto al tiempo de reacción a 70 °C (●) y 60 °C (▲);, dosis de pre irradiación 50 kGy; concentración NIPAAm 1 mol L<sup>-1</sup>.

Se observa que el porcentaje de injerto depende fuertemente de la temperatura. Un incremento en la temperatura resulta en una mayor descomposición de peróxidos e hidroperóxidos formados en PP-g-4VP durante la irradiación. Por lo tanto el porcentaje de injerto aumenta cuando la temperatura es incrementada. El mismo comportamiento fue observado cuando el estudio se llevo acabo a una concentración de NIPAAm de  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  (Fig.25).

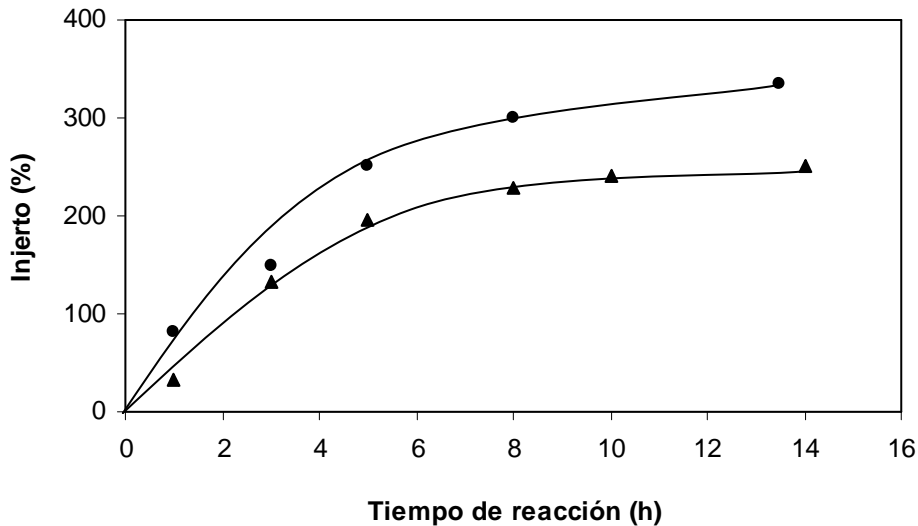


Figura 25. Porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP como una función del tiempo de reacción a  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (●) y  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (▲); dosis de preirradiación  $50 \text{ kGy}$ , concentración de NIPAAm  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ .

El porcentaje de injerto de NIPAAm como una función de su concentración es mostrado en la Figura 26.

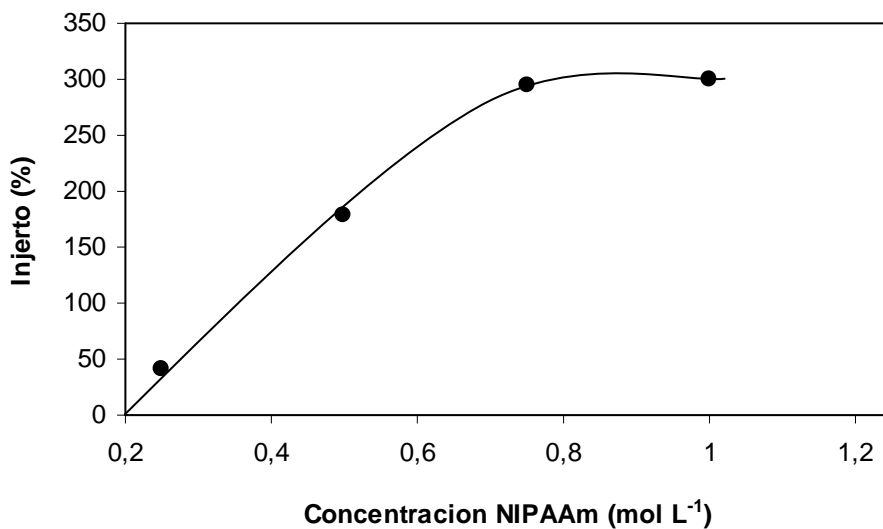
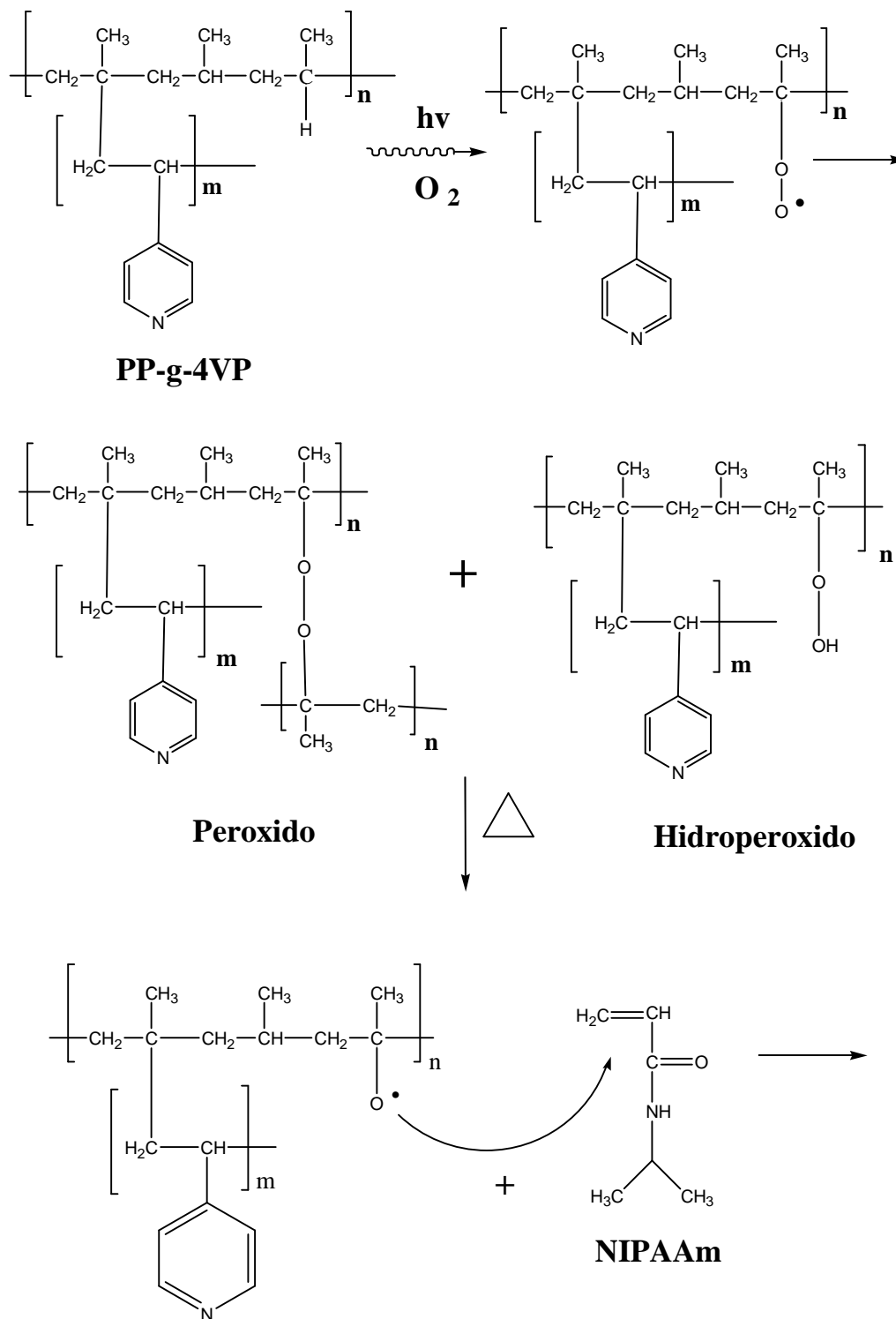
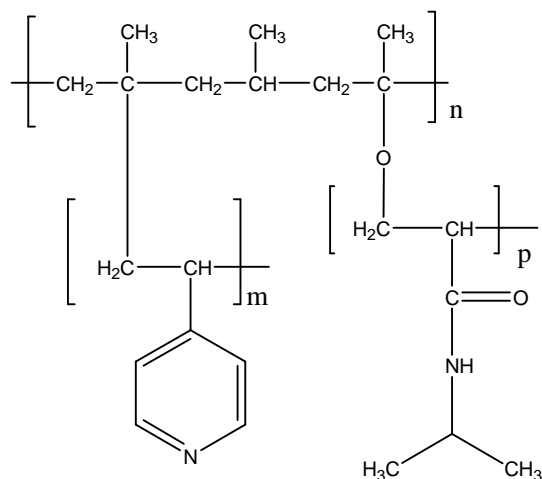


Figura 26. Dependencia del porcentaje de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP 80% con respecto a su concentración; dosis de preirradiación =  $30 \text{ kGy}$ ; temperatura  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; tiempo de reacción  $5 \text{ h}$ .

La gráfica muestra que al aumentar la concentración de NIPAAm, el porcentaje de injerto aumenta hasta una concentración de  $0.75 \text{ mol L}^{-1}$ . Esto se debe a que a concentraciones mayores se presenta la homopolimerización de NIPAAm empieza a predominar sobre el proceso de injerto. El esquema 8 muestra el proceso de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP por el método de preirradiación oxidativa.







Esquema 8. Mecanismo del proceso de injerto de NIPAAm en PP-g-4VP por el método de preirradiación oxidativa.

## 6.5 Pruebas de hinchamiento.

### 6.5.1 Determinación del tiempo de hinchamiento límite.

La Figura 27 muestra la evolución del porcentaje de hinchamiento con el tiempo para PP-g-4VP y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm. Como se puede observar estos copolímeros alcanzan el equilibrio alrededor de una hora. Este tiempo fue empleado para la determinación de LCST y pH crítico mediante pruebas de hinchamiento.

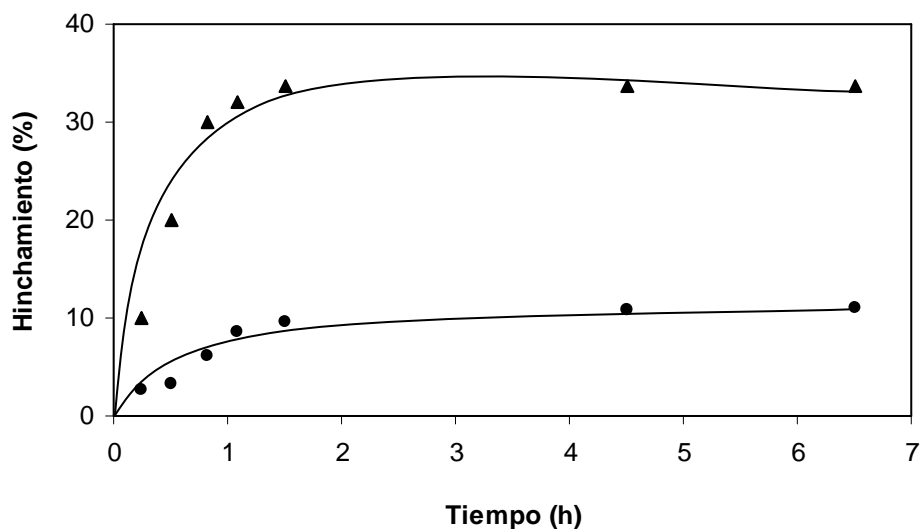


Figura 27. Tiempo de hinchamiento límite para PP-g-4VP (●) y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm (▲).

### 6.5.2 Determinación de la LCST.

La Figura 28 muestra la dependencia del porcentaje de hinchamiento como una función de la temperatura para (PP-g-4VP)-g-NIPAAm. La gráfica muestra un cambio drástico del porcentaje de hinchamiento cuando la temperatura es incrementada por arriba de 33 °C. Esta temperatura corresponde a la LCST debida al P(NIPAAm) presente en el copolímero de injerto binario. Cabe resaltar que el valor de la LCST es independiente de la cantidad de monómero injertado sobre PP-g-4VP (Fig. 29).

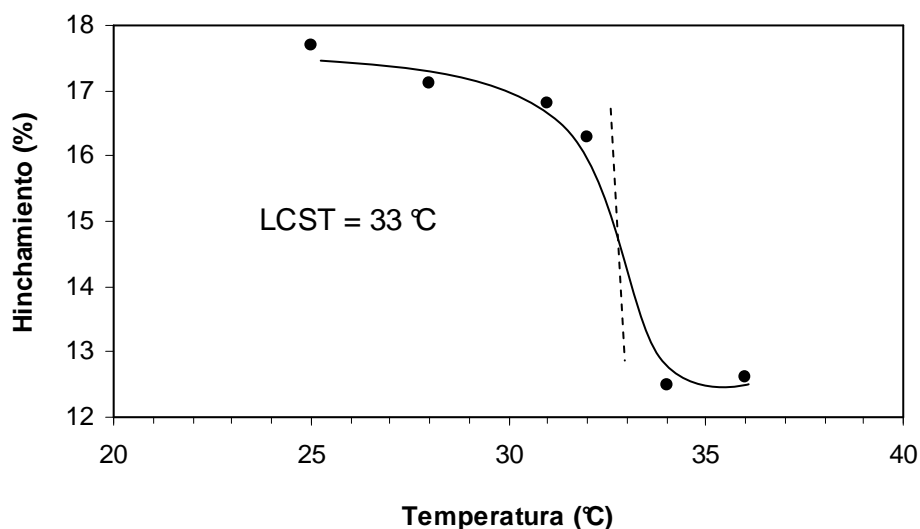


Figura 28. Determinación de la LCST en agua destilada para (PP-g-4VP 83 %)-g-NIPAAm 63 % (●).

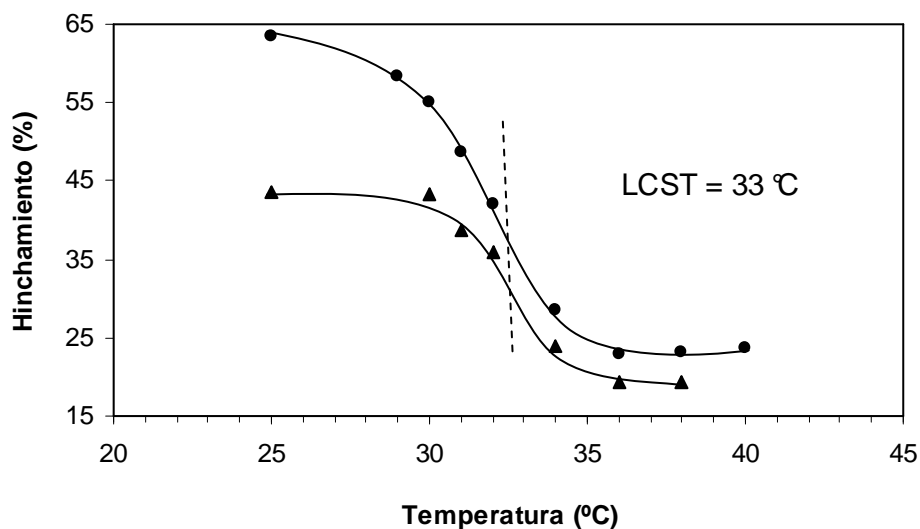


Figura 29. Determinación de la LCST en agua destilada para (PP-g-4VP)-g-NIPAAm a diferente contenido de NIPAAm: 228 % (▲) y 409 % (●).

Como se mencionó anteriormente, este cambio en el porcentaje de hinchamiento es atribuido a un cambio en la estructura de las cadenas poliméricas del P(NIPAAm). Por debajo de 33 °C presentan una estructura helicoidal y forman puentes de hidrógeno con moléculas de agua. Cuando la temperatura es incrementada por arriba de 33 °C las interacciones entre las cadenas poliméricas de P(NIPAAm) se incrementan y cambian a una estructura globular lo cual provoca la disociación de los puentes de hidrógeno con las moléculas de agua y por ende el porcentaje de hinchamiento disminuye.

Además se investigó el efecto del pH sobre el valor de la LCST en medio básico. La Figura 30 muestra el comportamiento de (PP-g-4VP)-g-NIPAAm en medio básico a diferente contenido de NIPAAm.

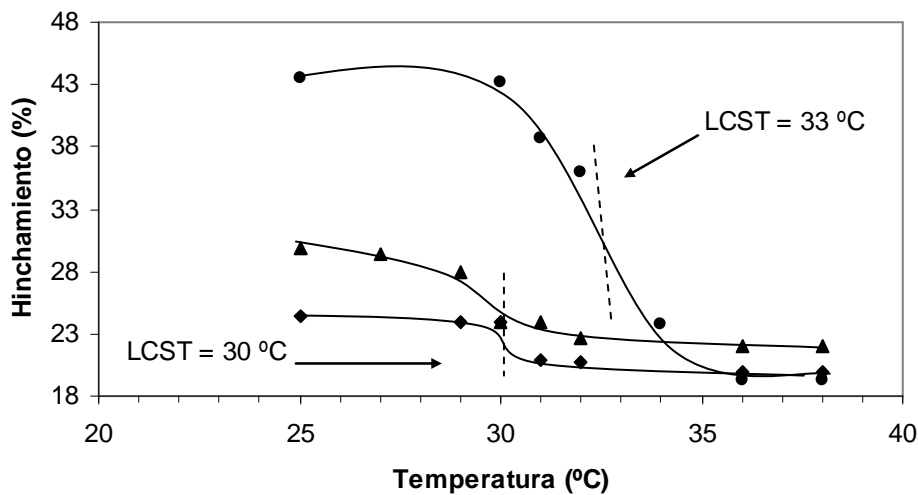


Figura 30. Efecto del pH sobre la LCST para (PP-4VP)-g-NIPAAm en: agua destilada (●) y medio básico a diferente % de NIPAAm: 125 % (▲) y 66 % (◆).

La grafica muestra que existe un desplazamiento del valor de la LCST a una temperatura inferior (30 °C) comparado con aquel valor obtenido en agua destilada (33 °C). Este comportamiento se debe a que un aumento en el pH provoca que la hidrofobicidad del copolímero aumente (debido a la desprotonación de los grupos amino en P(4VP)) lo cual provoca un desplazamiento de la LCST a temperaturas menores.

Posteriormente se llevo acabo el análisis del comportamiento de estos copolímeros en medio ácido. La Figura 31 muestra el comportamiento del porcentaje de hinchamiento para los copolímeros PP-g-4VP y el copolímero de injerto binario con un contenido de NIPAAm de 30 % en una solución de ácido cítrico.

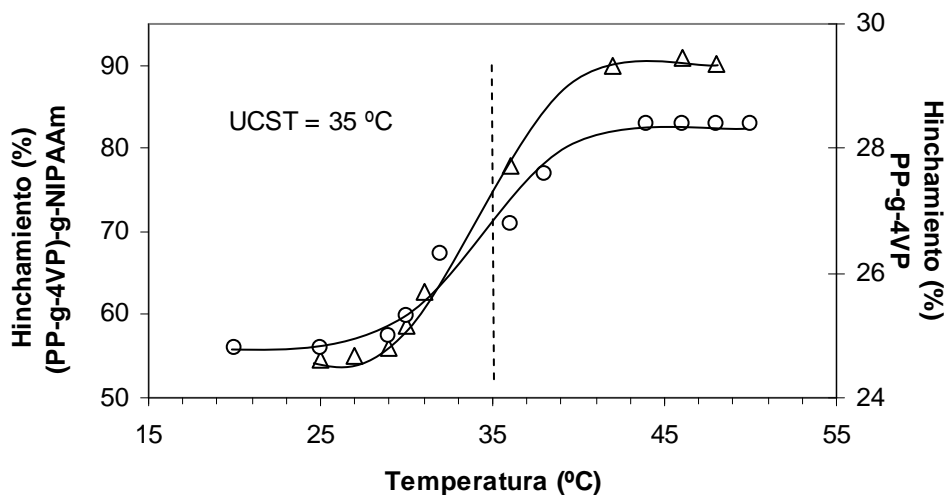


Figura 31. Porcentaje de hinchamiento como una función de la temperatura en medio ácido para PP-g-4VP (○) (PP-g-4VP 95 %)-g-NIPAAm 32 % (Δ)

Se observa que a medida que la temperatura es incrementada el porcentaje de hinchamiento aumenta encontrándose una UCST para ambos copolímeros a una temperatura de 35 °C. Burillo y col.<sup>104</sup> reportan la UCST en 30 °C para el copolímero PP-g-(DMAEMA/4VP) en medio ácido. Ellos atribuyen esta UCST a la presencia de 4VP en el copolímero.

Sin embargo no hay reportes en la literatura de este tipo de comportamiento para P(4VP). Jia y col.<sup>120</sup> reportan la preparación de micelas de PEO-*b*-P(2VP) en agua. Encontraron que al agregar  $K_2S_2O_8$  el copolímero presenta una UCST en 40 °C. Argumentan que este comportamiento se debe a la formación de complejos mediante interacciones electrostáticas entre los aniones divalentes  $S_2O_8^{2-}$  y las cadenas de P(2VPH<sup>+</sup>).

El comportamiento de UCST en este trabajo se debe a que por debajo de ésta existe la formación de complejos entre los grupos citratos (aniones trivalentes) y las cadenas protonadas de P(4VP). Al aumentar la temperatura, estos complejos se disocian provocando que la absorción de agua por parte de las cadenas de P(4VP) se incremente. Este comportamiento es similar al reportado en este trabajo para (PP-gDMAEMA)-g-NIPAAm (Esquema 5).

Por otro lado, teniendo como antecedente el comportamiento del copolímero (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm en medio ácido, se investigó el comportamiento del porcentaje de hinchamiento con respecto a la temperatura en medio ácido para un copolímero con mayor porcentaje de NIPAAm. La Figura 32 muestra la dependencia del porcentaje de hinchamiento con respecto a la temperatura en medio ácido para el copolímero de injerto binario con un contenido de NIPAAm de 318 %. El copolímero mostró una LCST en 31 °C debida al P(NIPAAm).

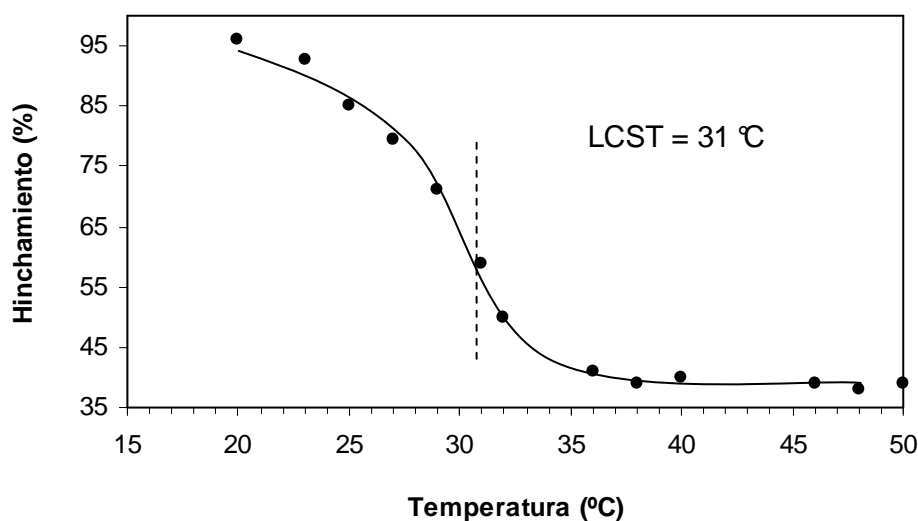


Figura 32. Determinación de LCST en medio ácido para (PP-g-4VP 94 %)-g-NIPAAm 318 % (●).

### 6.5.3 Determinación del pH crítico.

La Figura 33 muestra el comportamiento del porcentaje de hinchamiento como una función del pH para PP-g-4VP y el copolímero de injerto binario con diferente contenido de NIPAAm a temperatura ambiente. Como se puede observar en la gráfica, los copolímeros presentan un valor de pH crítico de 5. La respuesta al pH se debe a la presencia de P(4VP). Además el valor de pH crítico fue independiente del porcentaje de

NIPAAm en (PP-g-4VP)-g-NIPAAm mismo que concuerda con aquellos reportados en la literatura para el homopolímero y copolímeros de P(4VP).<sup>82, 84, 121-123</sup>

Esta transición se debe a por debajo de un pH de 5, los átomos de nitrógeno del anillo de piridina de las cadenas de P(4VP) están ionizados lo cual les permite a dichas cadenas estar solvatadas por moléculas de agua.

Por otro lado, cuando el pH se incrementa por arriba de 5, los átomos de nitrógeno son desprotonados provocando una disminución del porcentaje de hinchamiento debido a la expulsión de moléculas de agua por parte de las cadenas de P(4VP).

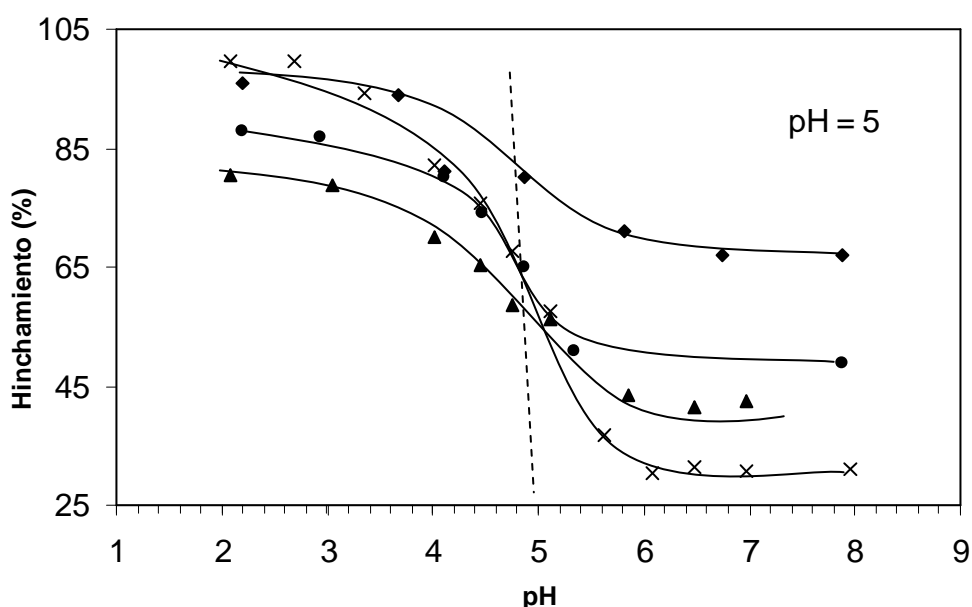


Figura 33. Determinación del pH crítico a temperatura ambiente para (PP-g-4VP) (▲) y el copolímero de injerto binario a diferentes % de NIPAAm: 12 % (X), 131 % (♦) y 373 % (●).

La Figura 34 muestra el comportamiento del porcentaje de hinchamiento de (PP-g-4VP)-g-NIPAAm a 50 °C como una función del pH. Los resultados no mostraron una respuesta al pH en un valor cercano a 5 como era de esperarse. Por un lado, se logra observar que la respuesta al pH por parte del copolímero desaparece en ese valor de pH. Sin embargo, se observa un cambio en el porcentaje de hinchamiento cercano a un pH de 3. Esto indica que para (PP-g-4VP)-g-NIPAAm el valor de pH crítico depende fuertemente de la temperatura.

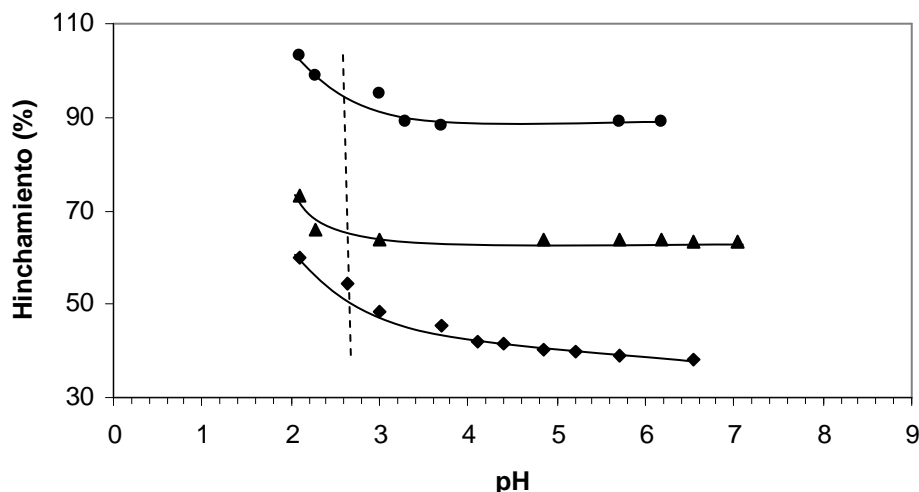


Figura 34. Porcentaje de hinchamiento como una función del pH a 50 °C para (PP-g-4VP)-g-NIPAAm a diferente contenido de NIPAAm: 32% (●), 132% (▲) y 125% (◆).

Por otro lado, el desplazamiento del pH crítico puede ser explicado debido a una contribución hidrofóbica provocada en este caso por el incremento en la temperatura de la solución. En otras palabras, un incremento en la temperatura tiene el mismo efecto si se agregara un comonomero hidrofóbico.<sup>59, 112, 113</sup>

## 6.6 Caracterización del copolímero de injerto (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.

### 6.6.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

El injerto de 4VP y NIPAAm fue confirmado por FTIR-ATR. Las bandas observadas en el copolímero de injerto binario demostraron los procesos de injerto de los dos monómeros (Fig. 35).

El espectro de PP exhibe señales en 1375 y 1452  $\text{cm}^{-1}$  debidas a las torsiones simétricas y asimétricas de los grupos  $\text{CH}_3$  respectivamente. Además muestra absorciones entre 2950 y 2914  $\text{cm}^{-1}$  de los estiramientos C-H de los grupos  $\text{CH}_2$ ; 4VP muestra bandas en 3022 y 2983  $\text{cm}^{-1}$  debidas a los estiramientos C-H del anillo aromático de piridina. Asimismo presenta vibraciones en 1593, 1545, 1406  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los estiramientos C=C, C=N del anillo aromático y una absorción en 828  $\text{cm}^{-1}$  de la torsión fuera del plano del enlace C-H; NIPAAm muestra una señal del estiramiento C=O en

1655  $\text{cm}^{-1}$ , una banda en 3271  $\text{cm}^{-1}$  para el estiramiento N-H y una absorción en 1541  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la torsión del enlace N-H. Finalmente la película de (PP-g-4VP)-g-NIPAAm presenta una señal en 1642  $\text{cm}^{-1}$  (C=O del NIPAAm), vibraciones de lo estiramientos del enlace N-H del NIPAAm en 3289  $\text{cm}^{-1}$ ; una absorción característica para amidas secundarias en 1542  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la torsión del enlace N-H (del NIPAAm); una señal en 819  $\text{cm}^{-1}$  para la torsión fuera del plano del enlace C-H proveniente del anillo de piridina de 4VP así como bandas en 1599, 1416  $\text{cm}^{-1}$  debidas a vibraciones del anillo aromático de 4VP.

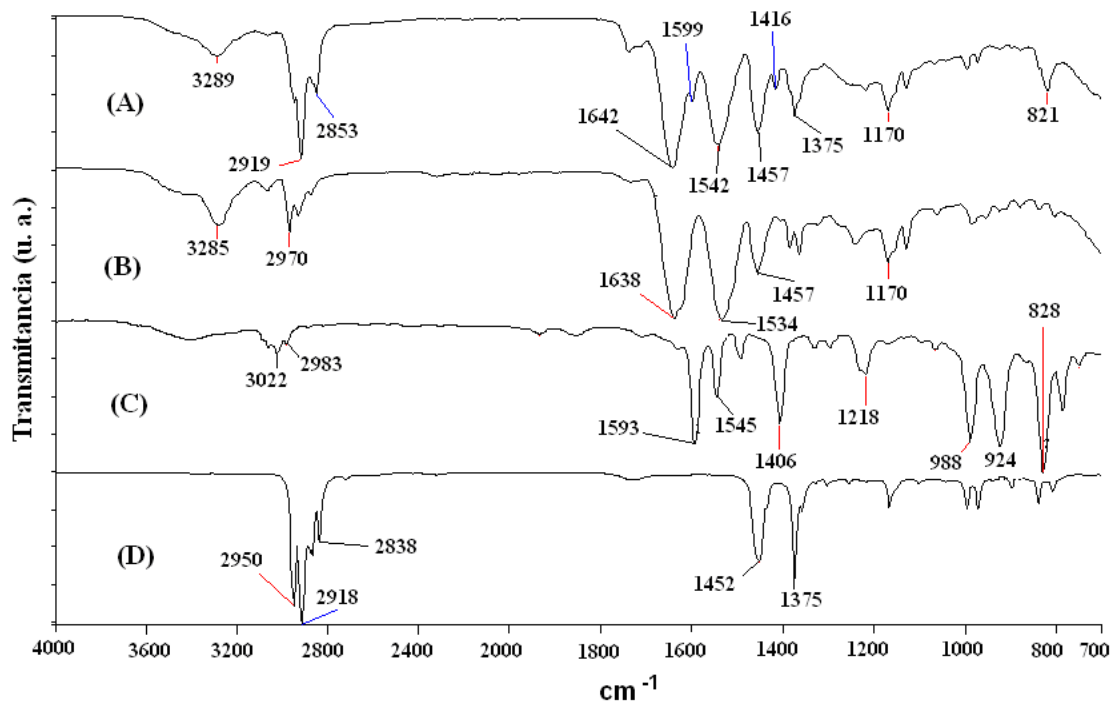


Figura 35. Espectros de FTIR-ATR de: (A) (PP-g-4VP 79 %)-g-NIPAAm 34 %; (B) NIPAAm; (C) 4VP; (D) PP.

### 6.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La Tabla 5 presenta las propiedades térmicas para la matriz polimérica de PP, los homopolímeros de P(4VP) y P(NIPAAm) así como para el copolímero de injerto PP-g-4VP.



Polímero	T <sub>g</sub> (°C)	Punto de fusión (°C)
PP	-25	170
P(4VP)	145 <sup>124-128</sup>	-
P(NIPAAm)	86.8	-
PP-g-4VP	131	171

Tabla 5. Propiedades térmicas de PP, P(4VP), P(NIPAAm) y PP-g4VP.

La tabla muestra un valor de T<sub>g</sub> para P(NIPAAm) el cual se encuentra en el rango reportado para algunos con homopolímeros.<sup>93, 118</sup> Por otro lado, el copolímero PP-g-4VP mostró una T<sub>g</sub> de 131 °C debida a las cadenas de P(4VP). Este valor T<sub>g</sub> es muy cercano al de P(4VP) reportado en la literatura. Asimismo presentó un punto de fusión en 171 °C debida a la matriz polimérica de PP.

Consecutivamente el copolímero de injerto binario (PP-g-4VP)-g-NIPAAm fue analizado. La Tabla 6 muestra las propiedades térmicas para este copolímero con diferente contenido de NIPAAm. Los resultados muestran que el valor de la T<sub>g</sub> del copolímero es independiente del porcentaje de NIPAAm. Esto podría indicar que no existe una interacción significativa entre las cadenas de P(4VP) y P(NIPAAm).

Además se puede observar que el copolímero presenta un punto de fusión debido al PP en todos los copolímeros estudiados. Esto revelaría nuevamente que el injerto de NIPAAm en PP-g-4VP ocurre principalmente en las regiones amorfas del PP.

% 4VP	% NIPAAm	T <sub>g</sub> (°C)	Punto de fusión (°C)
119	26	131	168
83	63	131	167
80	228	132	169
122	409	132	168

Tabla 6. Propiedades térmicas del copolímero de injerto binario con diferente contenido de NIPAAm.

### 6.6.2.1 Determinación de LCST mediante DSC.

La LCST del copolímero (PP-g-4VP)-g-NIPAAm fue observado por la técnica de DSC. La Figura 36 muestra el termograma de DSC para el copolímero de injerto binario. Éste exhibió un cambio endotérmico en 31 °C debido a la LCST del P(NIPAAm). Este valor concuerda con aquellos obtenidos mediante las pruebas de hinchamiento en agua destilada a temperatura ambiente.

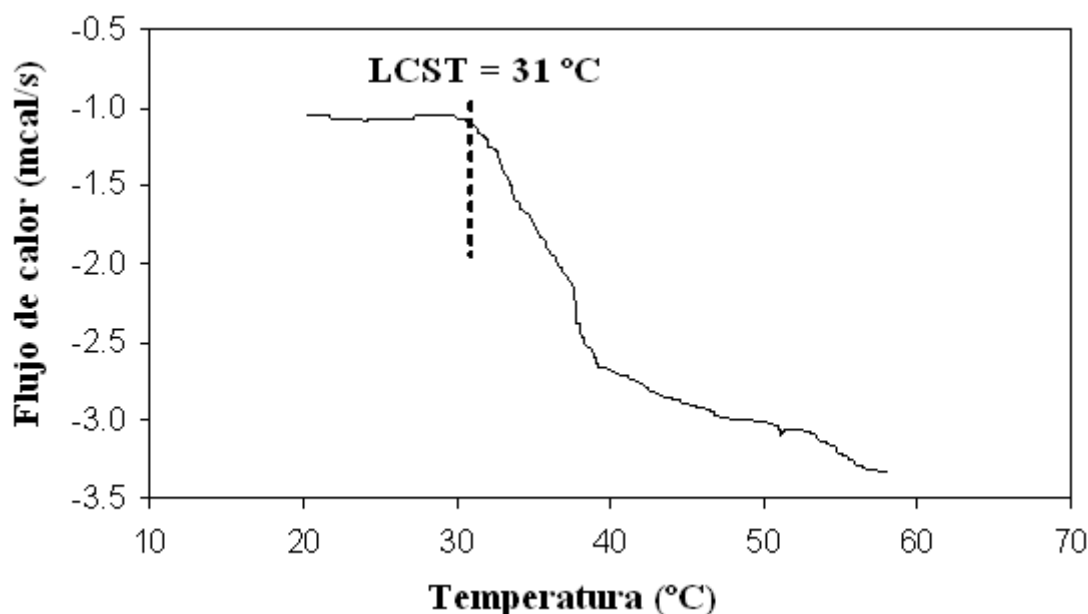


Figura 36. Termograma de DSC para (PP-g-4VP 68 %)-g-NIPAAm 259 %.

### 6.6.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Los resultados del análisis termogravimétrico para PP, P(4VP), P(NIPAAm) y PP-g-4VP se reportan en la Tabla 7. Para PP se observó una disminución en la temperatura de descomposición (de 428 a 317 °C) cuando se injerta 4VP.

La Tabla 8 muestra los resultados de estabilidad térmica del copolímero de injerto binario a diferente porcentaje de NIPAAm. Se puede observar que no existe una dependencia significativa en la estabilidad térmica con respecto al contenido de NIPAAm.

Polímero	Temperatura de descomposición (°C) (10 % pérdida en peso)
PP	428
P(4VP)	407 <sup>123, 127, 128</sup>
P(NIPAAm)	367
PP-g-4VP	317

Tabla 7. Resultados del análisis termogravimétrico para PP, P(4VP), P(NIPAAm) y el copolímero de injerto PP-g-4VP.

% 4VP	% NIPAAm	Temperatura de descomposición (°C) (10 % pérdida en peso)
122	46	381
79	92	389
80	228	394
122	409	400

Tabla 8. Análisis termogravimétrico para el copolímero de injerto binario con diferente contenido de NIPAAm.

#### 6.6.4 Ángulo de Contacto.

##### 6.6.4.1 Determinación de la LCST.

La respuesta a la temperatura por parte del (PP-g-4VP)-g-NIPAAm fue comprobado mediante la técnica de ángulo de contacto. La Figura 37 muestra el ángulo de contacto como una función de la temperatura para el copolímero de injerto binario. Se observa un cambio a una temperatura de 29 °C. Esta temperatura corresponde a la LCST debida al P(NIPAAm). Es decir a temperatura superiores a 29 °C, la superficie de la película tiende a ser hidrofóbica y por lo tanto el ángulo de contacto aumenta.

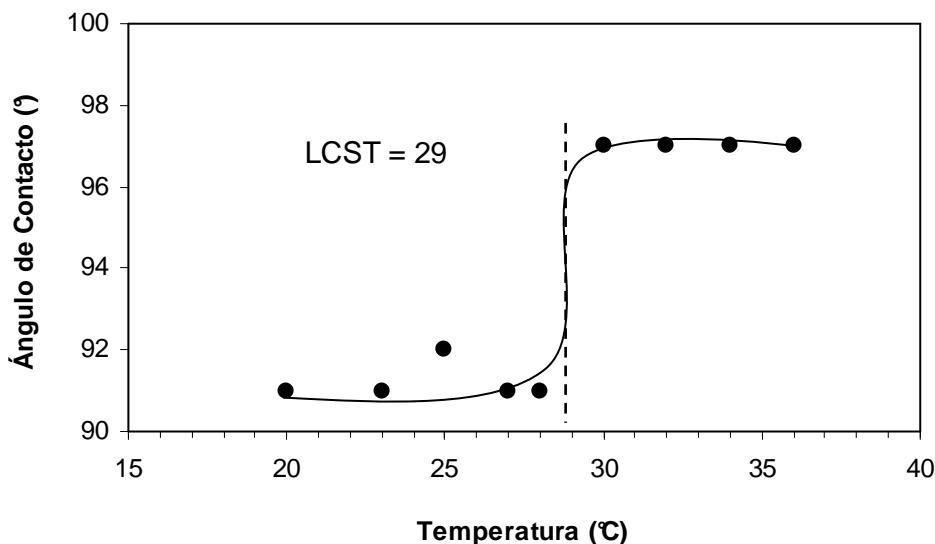


Figura 37. Determinación de la LCST mediante ángulo de contacto para (PP-g-4VP 80 %)-g-NIPAAm 34 % (●).

#### 6.6.4.2 Determinación de pH crítico.

Además, la respuesta al pH de los copolímeros de injerto fue comprobada mediante esta técnica. La Figura 38 muestra la dependencia del ángulo de contacto con respecto al pH para PP-g-4VP y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm. Ambos copolímeros mostraron un mismo valor de pH crítico como en el caso de las pruebas de hinchamiento.

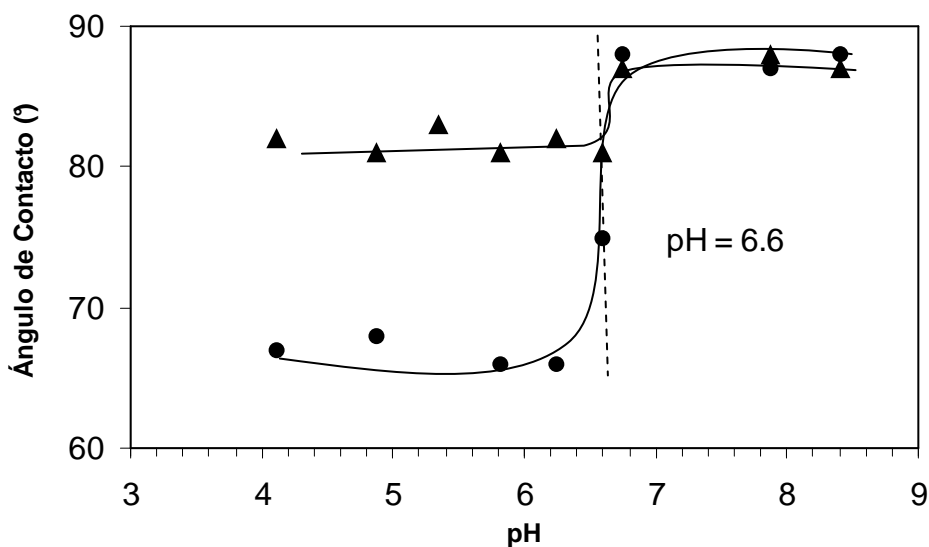


Figura 38. Determinación del pH crítico mediante ángulo de contacto para PP-g-4VP 100 % (▲) y (PP-g-4VP 80 %)-g-NIPAAm 34 % (●).

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron dos nuevos copolímeros de injerto binario con respuesta a la temperatura y pH en dos pasos mediante radiación ionizante: (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.

Se injerto NIPAAm en PP-g-DMAEMA y PP-g-4VP mediante el método de preirradiación oxidativa empleando radiación gamma. La dependencia de la dosis de irradiación, temperatura, tiempo de reacción y concentración de monómero sobre los porcentajes de injerto de NIPAAm mostró un comportamiento diferente en la síntesis de ambos copolímeros de injerto binario.

Los copolímeros (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm y (PP-g-4VP)-g-NIPAAm presentaron respuesta a la temperatura y pH.

Los copolímeros de injerto binario exhibieron un comportamiento de LCST y UCST. La presencia de dichos comportamientos fue dependiente del pH de la solución y composición del copolímero.

Un nuevo copolímero con dos LCST (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm fue sintetizado. Por otro lado, (PP-g-4VP)-g-NIPAAm mostró una LCST debida al P(NIPAAm). Los valores de LCST dependieron del pH de la solución.

Una UCST debida al P(DMAEMA) y al P(4VP) fueron observadas en medio ácido para los copolímeros de injerto binario. Este comportamiento se debió a la interacción (formación de complejos) entre los grupos citrato y las cadenas protonadas de P(DMAEMA) y P(4VP).

El valor de pH crítico fue dependiente de la temperatura para el caso de (PP-g-4VP)-g-NIPAAm mientras que para el copolímero (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm la temperatura no tuvo un efecto sobre el valor de éste.

Los estudios de DSC para (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm sugirieron que existe una interacción entre las cadenas de P(DMAEMA) y P(NIPAAm). Esta interacción no fue observada para (PP-g-4VP)-g-NIPAAm. Por último, el valor del punto de fusión de la matriz polimérica (PP) no se vio afectado por los procesos de injerto sugiriendo que los procesos de injerto son llevados a cabo preferentemente en las regiones amorfas del PP.

Mediante el análisis de TGA se observó que ambos copolímeros de injerto binario presentan una estabilidad térmica por arriba de los 300 °C, esta característica permitiría que dichos copolímeros de injerto sean empleados en aplicaciones donde se requiera de dicha estabilidad.

Debido a todas las propiedades exhibidas, estos copolímeros presentan una versatilidad superior entre los copolímeros de injerto con respuesta a la temperatura y pH. Dicha versatilidad, provee a estos copolímeros de un alto potencial para ser usados en el área de ciencias biomédicas, tales como, liberación controlada de fármacos, medio para cultivo celular, procesos de separación, catálisis, etc.

Los resultados obtenidos del comportamiento de UCST por los copolímeros en medio ácido amplían el conocimiento en este campo específicamente para los copolímeros de injerto en general y abren la posibilidad no solamente de profundizar en estos estudios sino además de estudiar otros sistemas poliméricos bajo las condiciones realizadas en este trabajo.

## 8. REFERENCIAS

1. Bhattacharya A., *Prog. Polym. Sci.*, 25, 371, (2000).
2. Bhattacharya A., Misra B. N., *Prog. Polym. Sci.* 29, 767, (2004).
3. Cleland M. R., Parks L. A., Cheng S., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 208, 66, (2003).
4. Mowery D. M., Assink R. A., Derzon D. K., Klamo S. B., Bernstein R., Clough R. L., *Rad. Phys. Chem.* 76, 864, (2007).
5. Tan S., Li G., Shen J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 1861, (2000).
6. Kaur I., Kumar S., Chauhan G. S., Misra B. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 2959, (1999).
7. George G. A., Celina M., *Handbook of Polymer Degradation*, 2 ed. Merce Dekker, Inc, New York, pág. 277-313. (2000).
8. Dawes K., Glover L. C., *Physical Properties of Polymers Handbook*, AIP Press, New York, cap. 41, (1996).
9. Burlinska G., Bojarski J., Michalik J., *Rad. Phys. Chem.*, 47, 449, (1996).
10. Lee S. D., Hsiue G. H., Chang P. C., Kao C. Y., *Biomaterials*, 17, 1599, (1996).
11. Gil E. S., Hudson S. M., *Prog. Polym. Sci.*, 29, 1173, (2004).
12. Jeong B., Gutowska A., *Trends Biotechnol.*, 20, 305, (2002).
13. Kikuchi A., Okano T., *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1165, (2002).
14. Qui Y., Park K., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 54, 1225, (2002).
15. Ferreira L., *Int. J. Pharm.*, 194, 169, (2000).
16. Hoshino K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 30, 30, (1997).
17. Hoshino K., *J. Ferment. Bioeng.*, 82, 253, (1996).
18. Kumar A., Galaev I. Y., Mattiasson B., *Biotechnol. Bioeng.*, 59, 695, (1998).
19. Traitel T., Cohen Y., Kost J., *Biomaterials*, 21, 1679, (2000).
20. Hoshino K., *J. Ferment. Bioeng.*, 83, 246, (1997).
21. Sun Y., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 56, 331, (1996).
22. Gutowska A., *J. Control. Release*, 22, 95, (1992).
23. Yao L., Krause S., *Macromolecules*, 36, 2055, (2003).
24. Irvin D. J., *Chem. Mater.*, 13, 1143, (2001).
25. Zriny M., *Colloid Polym. Sci.*, 278, 98, (2000).
26. Desponds A., Freitag R., *Langmuir*, 19, 6261, (2003).

27. Sumaru K., Kameda M., Kanamori T., Shinbo T., *Macromolecules*, 37, 4949, (2004).
28. Gupta P., Vermani K., Garg S., *Drug Discov. Today*, 7, 569, (2002).
29. Diez-Pena E., Quijada-Garrido I., Barrales-Rienda J. M., *Polymer*, 43, 4341, (2002).
30. Varga I., Gilanyi T., Meszaros R., Filipcsei G., Zrinyi M., *J. Phys. Chem.*, 105, 9071, (2001).
31. Lin H., Cheng Y., *Macromolecules*, 34, 3710, (2001).
32. Jeong B., Bae Y. H., Lee D. S., Kim S. W., *Nature*, 388, 860, (1997).
33. Jeong B., Bae Y. H., Kim S. W., *Macromolecules*, 32, 7064, (1999).
34. Zhang R., Liu J., He J., Han B., Zhang X., Liu Z., Jiang T., Hu G., *Macromolecules*, 35, 7869, (2002).
35. Peng T., Cheng Y. L., *Polymer*, 42, 2091, (2001).
36. Okubo M., Ahmad H., Suzuki T., *Colloid Polym. Sci.*, 276, 470, (1998).
37. Nakayama H., Kaetsu I., Uchida K., Sakata S., Tougou K., Hara T., Matsubara Y., *Rad. Phys. Chem.*, 63, 521, (2002).
38. Magoshi T., Ziani-Cherif H., Ohya S., Nakayama Y., Matsuda T., *Langmuir*, 18, 4862, (2002).
39. Nath N., Chilkoti A., *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8197, (2001).
40. Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A., Dworak A., Tsvetanov C., *Prog. Polym. Sci.*, 32, 1275, (2007).
41. Costa R., Freitas R., *Polymer*, 42, 5879, (2002).
42. Ringrose B. J., Kronfli E., *Eur. Polym J.*, 36, 591, (2000).
43. Siegel R. A., Firestone B. A., *Macromolecules*, 21, 3254, (1988).
44. Firestone B. A., Siegel R. A., *Polym. Comm.*, 29, 204, (1988).
45. Zhang W., Shi L., Ma R., An Y., Xu Y., Wu K., *Macromolecules*, 38, 8850, (2005).
46. Yoo M. K., Sung Y. K., Lee Y. M., Cho C. S., *Polymer*, 39, 3703, (1998).
47. Chilkoti A., Dreher M. R., Meyer D. E., Raucher D., *Adv. Drug Release Rew.*, 54, 613, (2002).
48. Shah S. S., Wertheim J., Wang C. T., Pitt C. G., *J. Controlled Release*, 45, 95, (1997).
49. Zhang Y., Xu L., Yi M., Zhai M., Wang J., Ha H., *Eur. Polym J.*, 42, 2959, (2006).



50. Ikegami A., Imai N., *J. Polym. Sci.*, 56, 133, (1962).
51. Buscall R., Corner T., *Eur. Polym. J.*, 18, 967, (1982).
52. Aoki T., Kawashima M., Katono H., Sanui K., Ogata N., Okano T., Sakurai Y., *Macromolecules*, 27, 947, (1994).
53. Lee S. B., Rusell A. J., Matyjaszewski K., *Biomacromolecules*, 4, 1386, (2003).
54. Vamvakaki M., Billingham N. C., Armes S. P., *Macromolecules*, 32, 2088, (1999).
55. Zhang M., Liu L., Zhao H., Yang Y., Fu G., He B., *J. Colloid Inter. Sci.*, 301, 85, (2006).
56. Schild H. G., *Progr. Polym. Sci.*, 17, 163, (1992).
57. Kuckling D., Adler H. P., Arndt K. F., Ling L., Habicher W. D., *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 273, (2000).
58. Feil H., Bae Y. H., Feijen J., Kim S. W., *Macromolecules*, 25, 5528, (1992).
59. Emileh A., Vasheghani-Farahani E., Imani M., *Eur. Polym. J.*, 43, 1986, (2007).
60. Pinkrah V. T., Snowden M. J., Mitchell J. C., Seidel J., Chowdhry B. Z., Fern G. R., *Langmuir*, 19, 585, (2003).
61. Gan L. H., Gan Y. Y., Deen C. R., *Macromolecules*, 33, 7893, (2000).
62. Gonzalez N., Elvira C., Roman J. S., *Macromolecules*, 38, 9298, (2005).
63. Cho S. H., Jhon M. S., Yuk S. H., *Eur. Polym. J.*, 35, 1841, (1999).
64. Sen M., Sari M., *Eur. Polym. J.*, 41, 1304, (2005).
65. Yanfeng C., Min Y., *Rad. Phys. Chem.*, 61, 65, (2001).
66. Kanazawa H., Nishikawa M., Mizutani A., Sakamoto C., Morita-Murase Y., Nagata Y., Kikuchi A., Okano T., *J. Chromatogr. A.*, 1191, 157, (2008).
67. Hinrichs W., Schuurmans-Nieuwenbroek N., Wetering P., Hennik W., *J. Controlled Release*, 60, 249, (1999).
68. Wang B., Xu X., Wang Z., Cheng S., Zhang X., Zhuo R., *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, 64, 34, (2008).
69. Xu F., Kang E., Neoh K., *Biomaterials*, 27, 2787, (2006).
70. Carreón M. P., Aliev R., Velázquez C., Burillo G., *Polym. Bull.*, 43, 403, (1999).
71. Singh D. K., Ray A. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 869, (1997).
72. Chen J., Wu Z., Yang L., Zhang Q., Sun J., Shi Y., Xia L., Kaetsu I., *Rad. Phys. Chem.*, 76, 1367, (2007).

73. Bucio E., Aliev R., Burillo G., *Rad. Phys. Chem.*, 52, 193, (1998).
74. Bucio E., Aliev R., Burillo G., *Polym. Bull.*, 47, 577, (2002).
75. Yuk S. H., Cho S. H., Lee S. H., *Macromolecules*, 30, 6856, (1997).
76. Firestone B. A., Siegel R. A., *Polym. Comm.*, 29, 204, (1988).
77. Lu G., Wu D., Fu R., *React. Funct. Polym.*, 67, 355, (2007).
78. Chan S. H., Kuo S. W., Lu C. H., Lee H. F., Chang F. C., *Polymer*, 48, 5059, (2007).
79. Kuo S. W., Lin C. L., Chang F. C., *Polymer*, 43, 3943, (2002).
80. Kuo S. W., Tung P. H., Chang F. C., *Macromolecules*, 39, 9388, (2006).
81. Jiang X., Tanaka K., Takahara A., Kajiyama T., *Polymer*, 39, 12, 2615, (1998).
82. Xu Y., Shi L., Ma R., Zhang W., An Y., Zhu X., *Polymer*, 48, 1711, (2007).
83. Wang Y., Wei G., Zhang W., Jiang X., Zheng P., Shi L., Dong A., *J. Mol. Catalys. A: Chem.*, 266, 233, (2007).
84. Özen K., Elmas B., Özsar Ö., Senel S., Tuncel A., *React. Funct. Polym.*, 68, 623, (2008).
85. Caner H., Hasipoglu H., Yilmaz O., Yilmaz E., *Eur. Polym. J.*, 34, 493, (1998).
86. Bacquet M., Martel B., Morcellet M., Benabadji K., Medjahed K., Mansri A., Meniai A., Lehocine M., *Materials Letters*, 58, 455, (2004).
87. Chauhuan G., Lal H., Majan S., Bansal M., *J. Appl. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, 4506, (2000).
88. Kaur I., Misra B., Gupta A., Chauhan G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 599, (1998).
89. Rivas B., Maturana H., Pereira E., *Appl. Macromol. Chem Phys.*, 220, 61, (1994).
90. El-Hamshary H., El-Garawany M., Assubaie F., Al-Eed M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 2522, (2003).
91. Tiller J., Liao C., Lewis K., Klibanov A., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 98, 5981, (2001).
92. Fuchs A., Tiller J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 6759, (2006).
93. Sousa R. G., Magalhaes W., Freitas R., *Polym. Degradation Stability*, 61, 275, (1998).
94. Ortega A., Bucio E., Burillo G., *Polym. Bull.*, 58, 565, (2007).
95. Shtanko N., Kabanov V., Apel P., Orelovich O., Vilenskii A., Tolstikhina, *Russian Chem. Bull.*, 49, 856, (2000).

96. Adem E., Avalos-Borja M., Bucio E., Burillo G., Castillon F., Cota L., *Nuc. Instr. Methods. Phys. Res. B.*, 234, 471, (2005).
97. Arenas E., Bucio E., Burillo G., López G., *Polym. Bull.*, 58, 401, (2007).
98. Bucio E., Burillo G., Adem E., Coqueret X., *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 745, (2005).
99. Serres A., *Pharm. Res.*, 13, 196, (1996).
100. Zhuang Y., Wang G., Yang H., Zhu Z., Fu J., Song W., Zhao H., *Polym. Int.*, 54, 617, (2005).
101. Kobayashi J., Kikuchi A., Sakai K., Okano T., *J. Chrom. A.*, 958, 109, (2002).
102. Bergbreiter D. E., Case B. L., Liu Y. S., Caraway J. W., *Macromolecules*, 31, 6053, (1998).
103. Schmaljohann D., Oswald J., Jorgensen B., Nitschke M., Beyerlein D., Werner C., *Biomacromolecules*, 4, 1733, (2003).
104. Burillo G., Bucio E., Arenas E., López G., *Macromol. Mater. Eng.*, 292, 214, (2007).
105. Plamper F., Schmalz A., Ballauf M., Müller A., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 14538, (2007).
106. Arotcarena M., Heise B., Ishaya S., Laschewsky A., *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 3787, (2002).
107. Weaver J., Armes S., Butun V., *Chem. Comm.*, 2122 (2002).
108. Maeda Y., Mochiduki H., Ikeda I., *Macromol. Rapid. Común.*, 25, 1330 (2004).
109. Bokias G., Staikos G., Iliopoulos I., *Polymer*, 41, 7399, (2000).
110. Buscall R., Corner T., *Eur. Polym. J.*, 18, 967, (1982).
111. Su Y., Li C., *J. Colloid Inter. Sci.*, 316, 344, (2007).
112. Feil H., Bae Y., Feijen J., Kim. S., *Macromolecules*, 26, 2496, (1993).
113. Philippova O., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A., *Macromolecules*, 30, 8278, (1997).
114. Muñoz Bonilla A., Haddleton D., Cerrada M., Fernández-García M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 46, 85, (2008).
115. Krause S., Gormley J., Romam N., Shetter J., Watanabe W., *J. Polym. Sci. Part A.*, 3, 3573, (1965).
116. Martin-Gomis L., Cuervo-Rodriguez R., Fernández-Monreal M., Madruga E. Fernández García M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 41, 2659 (2003).

117. Fox T. G., Flory P.J., *J. Appl. Phys.*, 21, 581, (1950).
118. Brandrup J., Immergut E., *Polymer Handbook*, John Wiley, New York, III-147, (1975).
119. Garay M., Alava C., Rodríguez M., *Polymer*, 41, 5799, (2000).
120. Jia X., Chen D., Jiang M., *Chem. Comm.* 1736, (2006).
121. Harnish B., Robinson J., Pei Z., Ramström O., Yan M., *Chem. Mater.*, 17, 4092, (2005).
122. Ying L., Zhai G., Winata A., Kang E., Neoh K., *J. Colloid Inter. Sci.*, 265, 396, (2003).
123. Wang W., Vora R., Kang E., Neoh K., Liaw D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 784, (2003).
124. Shiao-Wei K., Pao-Hsiang T., Feng-Chih C., *Macromolecules*, 39, 9388, (2006).
125. Shiao-Wei K., Chen-Lung L., Feng-Chih C., *Polymer*, 43, 3943, (2002).
126. Shih-Chi C., Shiao-Wei K., Chu-Hua L., Hsin-Fang L., Feng-Chih C., *Polymer*, 48, 5059, (2007).
127. Santana A., Noda L., Pires A., Bertolino J., *Polymer Testing*, 23, 839, (2004).
128. Shibata M., Kimura Y., Yaginuma D., *Polymer*, 45, 7571, (2004).

## Radiation synthesis of a thermo-pH responsive binary graft copolymer (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm by a two step method

H. Iván Meléndez-Ortiz, Emilio Bucio (✉)

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.  
E-mail: ebucio@nucleares.unam.mx

Received: 2 January 2008 / Revised version: 3 June 2008 / Accepted: 7 August 2008  
Published online: 20 August 2008 – © Springer-Verlag 2008

### Summary

(PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm was synthesized using gamma radiation from a  $^{60}\text{Co}$  source. Graft polymerization of N,N'-dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) onto polypropylene (PP) was accomplished in about 100 percent yield by the mutual irradiation technique at a dose of 10 kGy. Grafting of N-isopropylacrylamide (NIPAAm) onto PP-g-DMAEMA was carried out by the pre-irradiation method with doses from 20 to 100 kGy. The influence of temperature, reaction time, and monomer concentration on grafting yield was studied. Grafting processes were confirmed by infrared spectroscopy (FTIR-ATR). (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm films were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The lower critical solution temperature (LCST) and critical pH point of the films were obtained by water contact angle and percent swelling measurements. The LCST was also determined by DSC. We report here a new binary graft copolymer which shows two LCST values, synthesized in two steps.

### Introduction

A material is classified as "smart" if it possesses an intrinsic ability to sense and respond to external stimuli in a predictable fashion. This response typically manifests itself as an abrupt and pronounced change in the physical properties of the materials. The ability to control the structure and hence the function of materials by application of an external stimulus forms the technological basis of pharmaceutical and biotechnological applications [1-3]. Temperature and pH stimuli have been considerably investigated because they are relatively convenient and effective in many applications [4-7]. One property of temperature-responsive polymers is the presence of a lower critical solution temperature (LCST), at which the polymer undergoes a sharp phase transition due to aggregation of hydrophobic groups to give a turbid solution [8]. To date, most effort toward the development of such "smart" materials has focused on stimulus-responsive copolymers [9-15]. They have potential to obtain sensitive materials which are required for advanced applications such controlled drug

release [16-18], immobilization of enzymes [19], in separation processes [20-21], sensitive coatings [22-23], catalysis [24], controlled cell detachment [25], etc. On the one hand, it is well-known that poly(*N,N'*-dimethylaminoethylmethacrylate), P(DMAEMA) is a cationic polyelectrolyte, and it has been shown to be both temperature and pH sensitive [26-28]. Previous studies have shown that the critical pH point is close to the pKa [29]. P(DMAEMA) has a pKa of about 7.0 in pure water which is close to the physiological pH [30]. Also, it has a LCST in water. Various values have been reported for the phase transition temperature of P(DMAEMA) in aqueous media, and they fall in the wide range of 38-50 °C depending on the molecular weight, pH, and salt concentration [31-32]. Below pH 7.0, P(DMAEMA) is soluble over a wide range of temperatures as a cationic polyelectrolyte because of the protonation of the tertiary amine group. These special properties of P(DMAEMA) based copolymers have been extensively used in the fields of biomaterials and gene delivery systems [33-35]. On the other hand, poly(*N*-isopropylacrylamide), P(NIPAAm) is a thermoresponsive polymer which shows a LCST at around 32°C [36-38]. Hence, this polymer has a potential application as a sensor in humans, as well as in size-selective separation processes involving materials which can be denatured at high temperatures [39]. Finally, it is noted that radiation graft copolymerization is a well established technique for the modification of polymers [40]. Polypropylene, (PP) is a hydrophobic polymer which has good thermal stability and shows good mechanical properties [41]. P(DMAEMA) and P(NIPAAm) do not show these properties, so preliminary graft of these polymers onto PP is of interest [23, 42].

## Experimental

### *Synthesis of (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.*

Isotactic PP films (from PEMEX, Mexico), 60 µm thickness and 1 x 5 cm in size were previously washed with methanol for 24 h and then dried under reduced pressure. DMAEMA and NIPAAm were purchased from Aldrich Co, USA. DMAEMA was distilled under reduced pressure; NIPAAm was recrystallized from a solution of hexane/ toluene (1/1, v/v).

PP-g-DMAEMA was synthesized placing a PP film in a glass ampoule (previously weighed) in a solution of DMAEMA/toluene (1/1, v/v). The ampoule was degassed by repeated freeze-thaw cycles, sealed and then irradiated with a <sup>60</sup>Co γ source (Gamma Beam 651 PT, Nordion International) at an irradiation dose of 10 kGy and a dose rate of 12 kGyh<sup>-1</sup>. The grafted film was extracted with toluene and then dried under reduced pressure. Grafting yield ( $Y_g$ ) was calculated by the equation:

$Y_g (\%) = 100[(W_g - W_0)/W_0]$  (Equation 1), where  $W_g$  and  $W_0$  are the weights of the grafted and initial films, respectively.

Grafting of NIPAAm onto PP-g-DMAEMA was carried out by the two step pre-irradiation method. PP-g-DMAEMA films (previously weighed) were placed individually in glass ampoules and then were irradiated in the presence of air at an irradiation dose between 20 and 100 kGy, and at dose rate of 12 kGyh<sup>-1</sup>. A NIPAAm 1 molL<sup>-1</sup> aqueous solution was added, and then the solution was deaerated by bubbling argon during 15 min, and the ampoules were sealed. Then they were heated in a water bath at 60°C for 5 hours. After heating the grafted films were washed with water for 24 h to extract the residual monomer and P(NIPAAm) formed. Grafting yield ( $Y_g$ ) was calculated by the equation 1.

### Characterization

FTIR-ATR (attenuated total reflection) spectra were obtained using a Perkin-Elmer Paragon 500 spectrometer (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT).

For determination of equilibrium water absorbency, the graft copolymers were immersed into distilled water for various periods of time. It was found that equilibrium water absorbency is achieved after 2 h. The critical pH point was found by measurement of percent swelling for the copolymer films. Weighted film samples were placed in citric acid/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  buffer solutions of pH values from 2 to 9 for 2 h, and the percent weight increase was determined and is reported as percent swelling. The LCST was determined by placing copolymer films into a vial containing distilled water in a temperature controlled bath in a range from 25 to 50 °C for 2 h. To determine gravimetrically the equilibrium water absorbency, the surface of the copolymer film was wiped with filter paper in order to remove the free water and then the swollen samples were weighed. Swelling percent was determined by the equation:

Swelling (%) =  $100[(W_s - W_d) / W_d]$  (Equation 2), where  $W_s$  and  $W_d$  are weights of the swollen and initial films respectively.

Contact angles were measured with a Contact Angle Measuring System DSA 100. Decomposition temperatures were determined under nitrogen using a TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE). Differential Scanning Calorimetry results were obtained under nitrogen using a DSC 2010 calorimeter (TA Instruments, USA) at heating range of  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  with sample weights of about 5 mg. In order to examine temperature-sensitive behavior, LCST was determined by DSC. Equilibrium swollen graft copolymer samples with weights of 20-30 mg were sealed in hermetic sample pans. The analysis was performed in the temperature range between -10 and 50 °C with a heating rate of  $1\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  and nitrogen flow rate of  $60\text{ mLmin}^{-1}$ .

## Results and Discussions

### Synthesis of (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm.

PP-g-DMAEMA was first synthesized at an irradiation dose of 10 kGy and a DMAEMA/toluene ratio of (1/1, v/v) [10]. A grafting yield around 100 % was obtained. Figure 1 shows the effect of irradiation dose on grafting yield of NIPAAm onto PP-g-DMAEMA. The graph shows that as irradiation dose rises the grafting yield increases. It also indicates that there is no significant dependence on grafting yield when the content of DMAEMA is decreased on PP-g-DMAEMA.

The grafting yield as a function of reaction time and temperature for PP-g-DMAEMA pre-irradiated samples at 100 kGy and reacted in a  $1\text{ molL}^{-1}$  NIPAAm aqueous solution is shown in Fig. 2. An increase of temperature results in decomposition of peroxides and hydroperoxides formed in PP-g-DMAEMA during irradiation and also results in an increase of monomer diffusion in the film; therefore grafting yield increases would be expected when the temperature is raised. However, Fig. 2 clearly shows that grafting is more effective at 60 than at 70 °C. Above 60 °C the radicals formed in the bulk could have decayed due to mutual recombination before grafting took place. This would explain a grafting rate decrease at the higher temperature. Also, when the reaction temperature is increased from 60 to 70 °C the grafting yield might have decreased because of a stronger homopolymerization of NIPAAm.

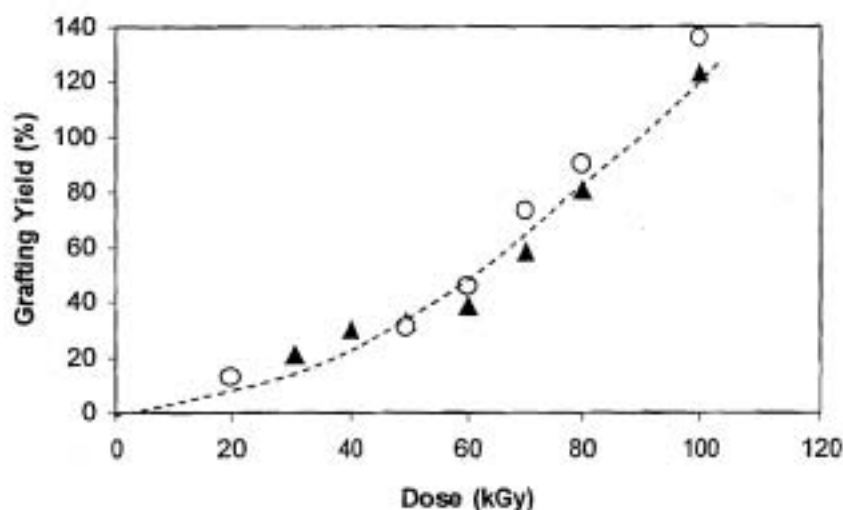


Figure 1. Effect of irradiation dose on the grafting yield of NIPAAm onto pre-irradiated PP-g-DMAEMA 50 % graft (○), and PP-g-DMAEMA 100% graft (▲). Reaction time 5h, graft temperature 60°C, and NIPAAm concentration 1 molL<sup>-1</sup>.

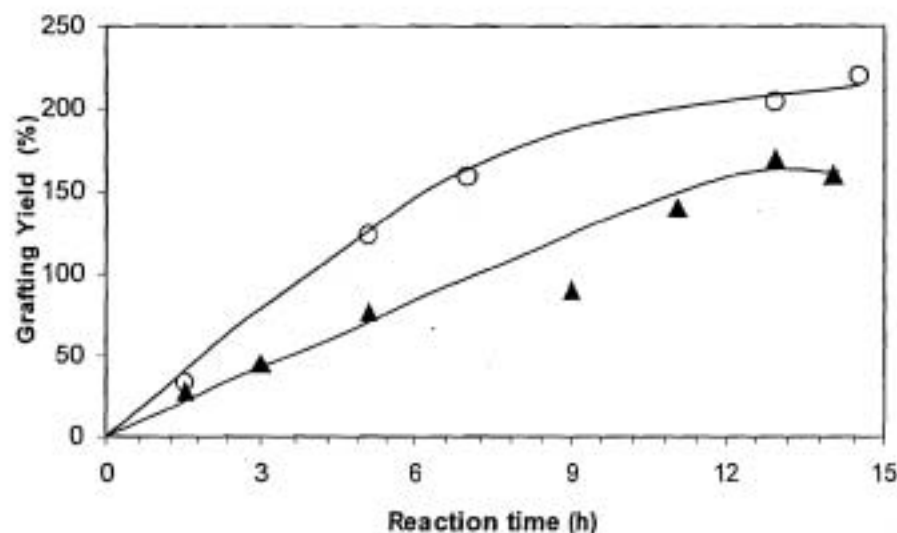


Figure 2. Evolution of the grafting yield of P(NIPAAm) onto pre-irradiated PP-g-DMAEMA 100% graft for increasing reaction times at 60 °C (○) and 70 °C (▲); pre-irradiation dose 100 kGy and NIPAAm concentration 1 molL<sup>-1</sup>.

The effect of NIPAAm concentration on the grafting yield at 60 °C and reaction time of 5 h was examined. The data plotted in Figure 3 showed that grafting yield rises dramatically when NIPAAm concentration is increased at 1 molL<sup>-1</sup>.



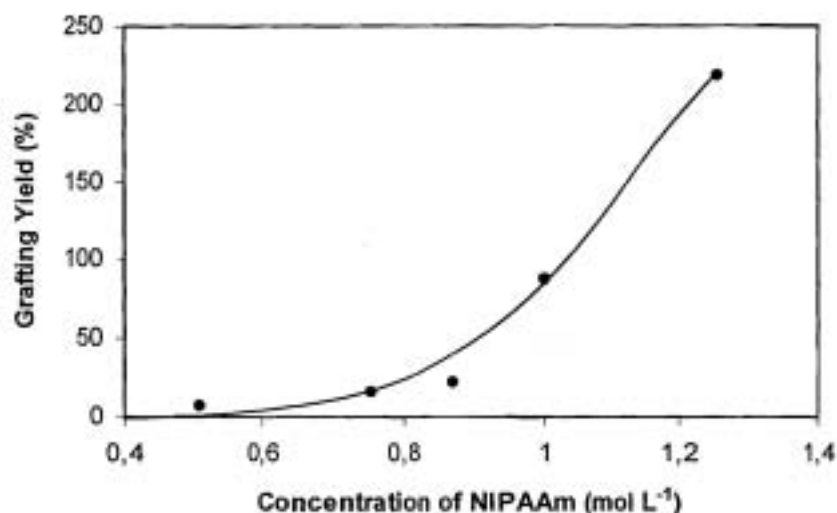


Figure 3. Dependence of the grafting yield of P(NIPAAm) onto pre-irradiated PP-g-DMAEMA 100% graft for increasing concentration of monomer. Pre-irradiation dose 100 kGy, graft temperature 60°C, and reaction time 5h.

#### Characterization

The grafting of DMAEMA and NIPAAm onto PP films was confirmed by FTIR-ATR. Figure 4 shows the spectra of PP film which exhibited signals at 1373 and 1450  $\text{cm}^{-1}$  due to symmetrical and asymmetrical bending vibrations of  $\text{CH}_3$  groups respectively. Also it showed stretching vibrations at 2914 and 2837  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{CH}_2$  groups; DMAEMA with a band at 1715  $\text{cm}^{-1}$  due to the C=O group and a signal at

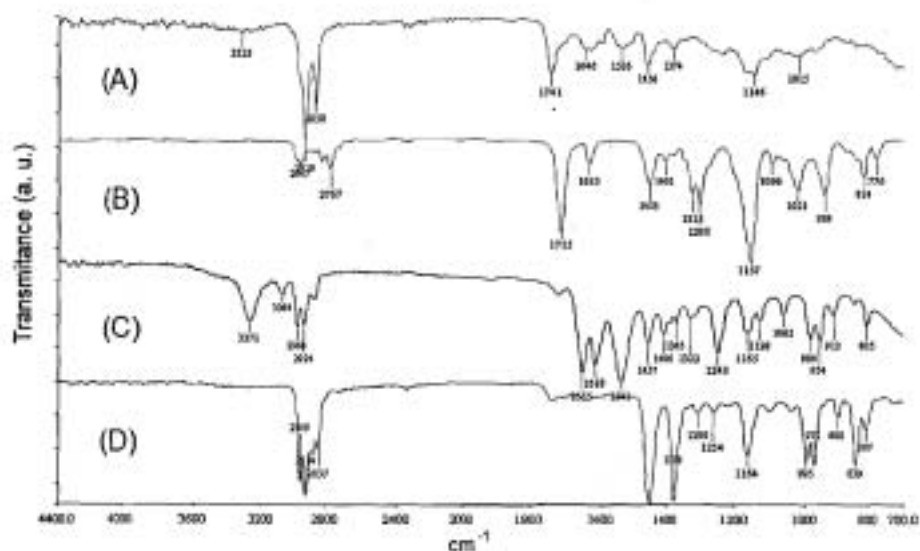


Figure 4. FTIR-ATR spectra of (PP-g-DMAEMA 215 %)-g-NIPAAm 16 % (A), DMAEMA (B), NIPAAm (C), and PP film (D).

1157  $\text{cm}^{-1}$  attributed to the stretching vibration of C-C(=O)-O; NIPAAm showed a signal due to the C=O group at 1655  $\text{cm}^{-1}$ , a band at 3271  $\text{cm}^{-1}$  for the stretching vibration of the N-H group and a strong signal at 1541  $\text{cm}^{-1}$  for the bending vibration N-H. Finally, PP-g-DMAEMA-g-NIPAAm film exhibited peaks around 1741  $\text{cm}^{-1}$  (C=O from DMAEMA), 1646  $\text{cm}^{-1}$  (C=O from NIPAAm), stretching vibrations due to N-H at 3323  $\text{cm}^{-1}$  and a characteristic absorption for secondary amides at 1536  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to bending vibrations of N-H groups. These bands confirmed the binary graft copolymerization [43-45].

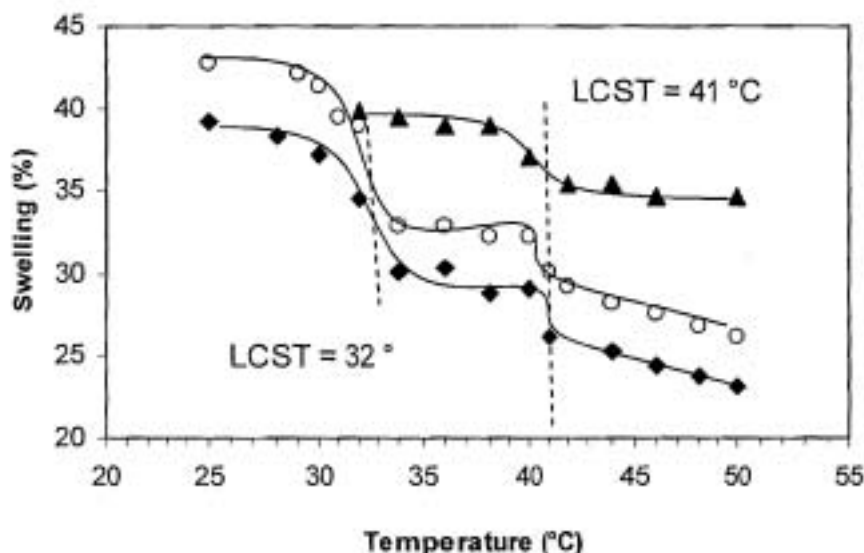


Figure 5. Swelling percent as a function of temperature of PP-g-DMAEMA 133% (▲), PP-g-DMAEMA-g-NIPAAm 238% (○), and PP-g-DMAEMA-g-NIPAAm 370% (◆).

Figure 5 shows the temperature-dependent swelling percent of PP-g-DMAEMA and (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm with a graft percentage of DMAEMA of about 100 percent, and two different graft percentages of NIPAAm in a temperature range of 20–50 °C in distilled water at neutral pH. The graph indicates that as the temperature is increased, the percent swelling decreased. For (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm, a drastic decrease at 32 °C is observed as the LCST of P(NIPAAm) is reached; however, a second smaller change also occurs at 41 °C, and it is attributed to the LCST of P(DMAEMA). Usually, the main reason for this behavior can be attributed to structural changes in the copolymer. At temperatures below the LCST chains have a coil structure, and the hydrophilic groups of the copolymer form hydrogen bonds with water molecules. When the temperature is raised above the LCST, chains have a globular structure and hydrogen bonds are formed between hydrophilic groups, which cause a release of water molecules and a decrease in the percent swelling.

Figure 6 shows the contact angle of water as a function of temperature at pH 7. The two LCST values determined for the binary graft copolymer surface, by the variations of the contact angle formed by a water drop at temperatures ranging from 27 to 52°C, were found to be 30°C for P(NIPAAm) and 40 °C due to P(DMAEMA). When the temperature is raised above each of the LCST values, the binary graft copolymer

surface becomes more hydrophobic and an increase of the contact angle is observed. These LCST values are similar to those determined from swelling measurements. The LCST was examined by DSC. Figure 7 shows the DSC thermogram for (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm. It exhibited an endothermic peak at 31 °C which corresponds to LCST of P(NIPAAm). This value is in accord with those obtained by swelling and water contact angle measurements. The DSC thermogram did not show an expected endothermic peak around 40°C due to LCST of P(DMAEMA) even though this behavior was observed by measurements of swelling and water contact angle.

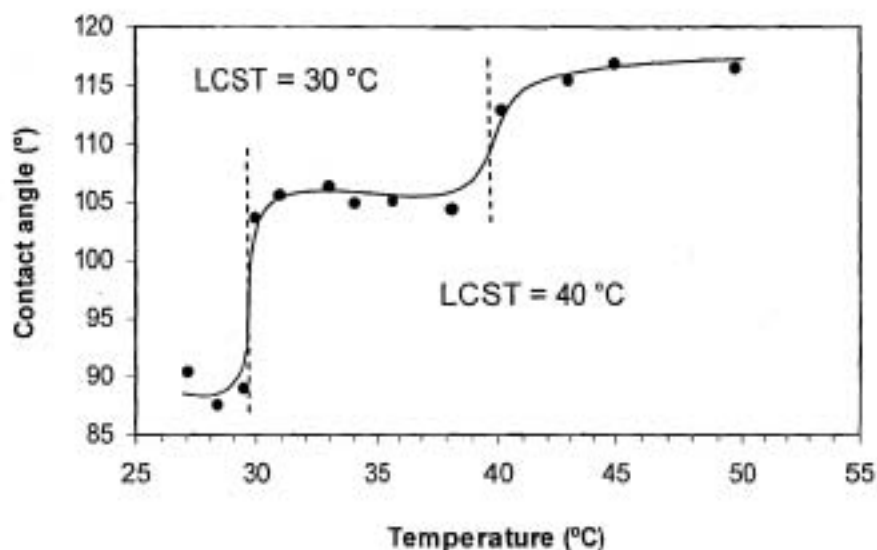


Figure 6. Influence of temperature on contact angle of water for (PP-g-DMAEMA, 66%)-g-NIPAAm 73% at pH 7.

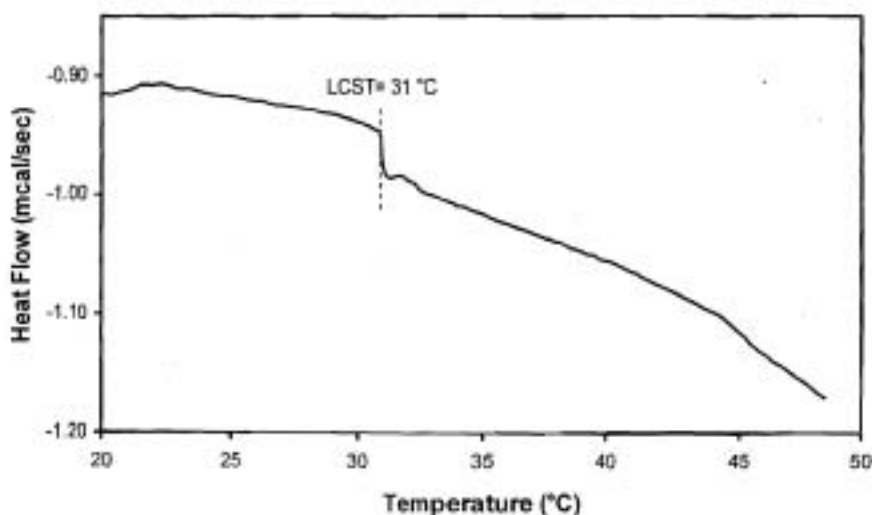


Figure 7. DSC thermogram of (PP-g-DMAEMA 87 %)-g-NIPAAm 28 %, with water at a heating rate of 1°Cmin<sup>-1</sup> from -10 to 50°C.

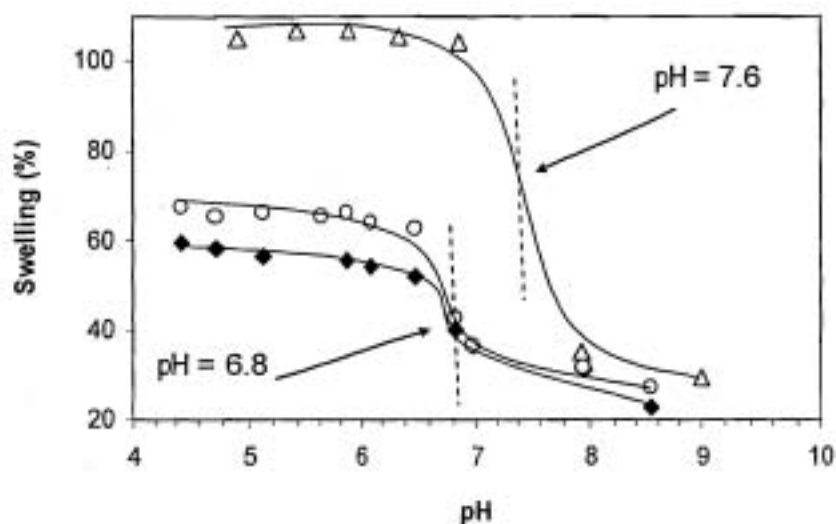


Figure 8. Swelling % as a function of pH of PP-g-DMAEMA 140 % ( $\Delta$ ), (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm 240 % ( $\blacklozenge$ ), and (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm 81 % ( $\circ$ ) at room temperature.

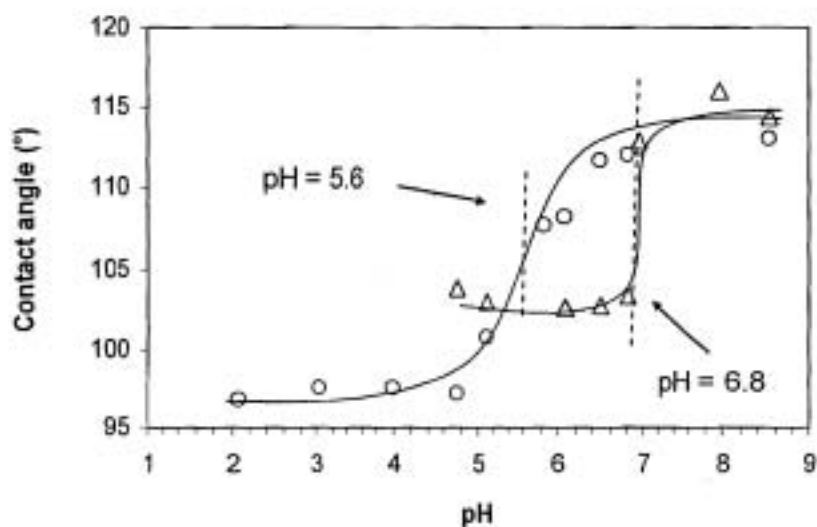


Figure 9. Effect of solution pH on contact angle of water for PP-g-DMAEMA 69 % ( $\Delta$ ), and (PP-g-DMAEMA, 61%)-g-NIPAAm 30% ( $\circ$ ) at room temperature.

Figure 8 shows the swelling behavior for PP-g-DMAEMA, and (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm films containing various graft percentages of NIPAAm plotted as a function of pH. The swelling percent for PP-g-DMAEMA changes dramatically at pH 7.6. This value is in accord with those reported in the literature [46-47]. When pH value is lower than 7.6, the tertiary amine moieties of the P(DMAEMA) are protonated and

solvated by water molecules. On the other hand, when pH is increased further than 7.6 amine moieties are deprotonated which permit the formation of hydrogen bond between them that cause a less exposition to water molecules decreasing the swelling %. (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm exhibited a critical pH at 6.8. A percent swelling decrease is observed by comparing with PP-g-DMAEMA. This is because there are hydrogen bond interactions through amine groups of P(DMAEMA) chains and amide moieties of PNIPAAm chains which causes a less exposition to water molecules. Also, as can be seen in the Fig. 7, binary graft copolymer showed a lower critical pH point than PP-g-DMAEMA. This shift could be explained due a hydrophobic contribution of NIPAAm [48]. For a polybase, as hydrophobicity increases, a minor degree of ionization is required to enable the transition; therefore, the transition pH will be lowered. These results were confirmed by measuring water contact angle (Fig. 9).

The thermal properties of these polymers are summarized in Table 1. Glass transition temperatures ( $T_g$ ) were easily determined by DSC. The thermal stability data (10% wt loss) for the modified PP are as expected: ungrafted PP was 428°C, PP-g-DMAEMA was 321°C and (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm was 319°C which indicates that the good stability of PP films is conserved. A melting point,  $T_m$ , due to PP was observed for both PP-g-DMAEMA and (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm. This could indicate that the graft process occurs mainly on an amorphous region of PP.

Table 1. Thermal Properties of Polypropylene and modified Polypropylenes

Sample	TGA (°C) (10%wt loss)*	% Char Yield (600°C)*	$T_g$ (°C) (1st heating)*	$T_m$ (°C) (1st heating)*
PP film	428	1.26		170.4
PDMAEMA	318	6.88		
PNIPAAm	367	1.58	86.8	
PP-g-DMAEMA	321	3.49	128.5	170.9
(PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm	319	2.70	131.9	168.2

\* measured at 10°Cmin<sup>-1</sup> under nitrogen

### Conclusions

(PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm films were prepared by a two step method by using a mutual irradiation technique to graft DMAEMA onto PP films and a pre-irradiation method to graft NIPAAm onto PP-g-DMAEMA. FTIR-ATR confirmed the graft of DMAEMA and NIPAAm. It was observed that the grafting efficiency of NIPAAm onto PP-g-DMAEMA increased with the pre-irradiation dose, reaction time, and monomer concentration whereas the grafting yield decreased when the temperature was increased. The binary graft copolymer films exhibited good mechanical properties. The LCST and pH critical point were conserved on PP-g-DMAEMA and (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm films. This last one showed two LCST's due to P(NIPAAm) and P(DMAEMA) at 32 and 40 °C respectively.

*Acknowledgements.* The authors are grateful to B. Leal, F. García, and S. Ham from ICN-UNAM, for technical assistance. This work was financially support by DGAPA-UNAM (Grant No. IN200208)

## References

1. Göpferich A. (2008) *Eur J Pharm Biopharm* 68:1.
2. Li W., Wu W., Liu W., (2008) *Int J Pharm* 346:133.
3. Kisselev A.M., Manias E., (2007) *Fluid Phase Equilib* 261:69.
4. Beltran S., Baker J. P., Hooper H. H., Blanch H. W., Prausnitz J. M. (1991) *Macromolecules* 24: 549.
5. Park T. G., Hoffman A. S. (1992) *J App Polym Sci* 46: 659.
6. Feil H., Bae Y. H., Feijen J., Kim S. W. (1992) *Macromolecules* 25: 5528.
7. Brazel C. S., Peppas N. A. (1995) *Macromolecules* 28: 8016.
8. Seok-Gil E., Hudson S. M. (2004) *Prog Polym Sci* 29: 1173.
9. Chen G., Ito Y., Imanishi Y. (1997) *Macromolecules* 30: 7001.
10. Yuk S. H., Cho S. H., Lee S. H. (1997) *Macromolecules* 30: 6856.
11. Yoshida R., Takahashi T., Yamaguchi T., Ichijo H. (1997) *Adv Mater* 9: 175.
12. Wu C., Zhou S., (1997) *Macromolecules* 30: 574.
13. Bucio E., Aliev R., Burillo G. (2002) *Polymer Bull* 47: 571.
14. Sen M., Sari M. (2005) *Eur Polym J* 41: 1304.
15. Cho S. H., Jhon M. S., Yuk S. H. (1999) *Eur Polym J* 35: 1841.
16. Traitel T., Cohen Y., Kost J. (2000) *Biomaterials* 21: 1679.
17. Kim E. J., Cho S. H., Yuk S. H. (2001) *Biomaterials* 22: 2495.
18. Wetering P., Hennik W. E., (1999) *J Control Rel* 60: 249.
19. Park T. G., Hoffman A. S. (1990) *J Biomed Mater Res* 24: 21.
20. Zhuang Y., Wang G., Yang H., Zhu Z., Fu J., Song W., Zhao H. (2005) *Polym Int* 54: 617.
21. Kobayashi J., Kikuchi A., Sakai K., Okano T. (2002) *J Chrom A* 958: 109.
22. Burillo G., Bucio E., Arenas E., Lopez G. (2007) *Macromol Mater Eng* 292: 214.
23. Bucio E., Burillo G., Adem E., Coqueret X. (2005) *Macromol. Mater. Eng.* 290: 745.
24. Bergbreiter D. E., Case B. L., Liu Y. S., Caraway J. W. (1998) *Macromolecules* 30 : 6053.
25. Schmaljohann D., Oswald J., Jorgensen B., Nitschke M., Beyerlein D., Werner C. (2003) *Biomacromolecules* 4: 1733.
26. Cho S. H., Jhon M. S., Yuk S. H., Lee H. B. (1997) *J Poly Sci B Polym Phys* 35: 595.
27. Siegel R. A., Firestone B. A. (1988) *Macromolecules* 21: 3254.
28. Yalong Z., Ling X., Min Y., Maolin Z., Jianrui W., Hongfei H. (2006) *Eur Polym J* 42: 2959.
29. Feil H., Bae Y. H., Feijen J., Kim S. W. (1992) *Macromolecules* 25: 5528.
30. Liu S., Weaver J. V. M., Tang Y., Billingham N. C., Armes S. P., Tribe K., (2002) *Macromolecules* 35: 6121.
31. Lee S. B., Russell A. J., Matyjaszewski K., (2003) *Biomacromolecules* 4: 1386.
32. Vamvakaki M., Billingham S. P., Armes S. P. (1999) *Macromolecules* 32: 2088.
33. Wetering P., Cheng J. Y., Talsma H., Crommelin D. J. A., Hennik W. E. (1998) *J Control Rel* 53: 145.
34. Wakebayashi D., Nishiyama N., Itaka K., Miyata K., Yamasaki Y., Harada A., Koyama H., Nagasaki Y., Kataoka K. (2004) *Biomacromolecules* 5: 2128.
35. Alvarez-Lorenzo C., Barriero-Iglesias R., Concheiro A., Iourtchenko L., Bromberg L., Temchenko M., Deshmukh S., Hatton T. A. (2005) *Langmuir* 21: 5142.
36. Cai H., Zhang Z. P., Sun P. C., He B. L., Zhu X. X. (2005) *Rad Phys Chem* 74: 26.
37. Yoo M. K., Sung Y. K., Lee Y. M., Cho C. S. (1998) *Polymer* 39: 3703.
38. Sun Q., Deng Y. (2005) *J Am Chem Soc* 127: 8274.
39. Frietas R. F. S., Cussler E. L. (1987) *Chem Eng Sci* 42: 97.
40. Ringrose B. J., Kronfli E. K. (2000) *Eur Polym J* 36: 591.
41. Shaozao T., Guangji L., Jiarui S. (2000) *J Appl Polym Sci* 77: 1861.
42. Bucio E., Aliev R., Burillo G. (1998) *Rad Phys Chem* 52: 193.
43. Ramirez-Fuentes Y.S., Bucio E., Burillo G. (2007) *Nucl Instrum Meth B* 265:183.
44. Chen J., Wu Z., Yang L., Zhang Q., Sun J., Shi Y., Xia L., Kaetsu I. (2007) *Rad Phys Chem* 76:1367.

45. Arenas E., Bucio E., Burillo G. (2007) *Polym Bull* 58:401.
46. Emileh A., Vasheghani-Farahani E., Imani. (2007) *Eur Polym J* 43: 1986.
47. Yan-Lei S., Chao L. (2007) *J Colloid Interface Sci* 316: 344.
48. Siegel R. A. (1993) *Adv Polym Sci* 109: 233.



## Radiation-grafting of 4-vinylpyridine and *N*-isopropylacrylamide onto polypropylene to give novel pH and thermo-sensitive films

H.I. Meléndez-Ortiz, E. Bucio<sup>\*</sup>, G. Burillo

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 31 May 2008

Accepted 7 August 2008

#### Keywords:

Radiation grafting

Polypropylene (PP)

4-Vinylpyridine (4VP)

*N*-isopropylacrylamide (NIPAAm)

LCST

pH critical

### ABSTRACT

Here 4-vinylpyridine (4VP) was grafted onto polypropylene films (PP) by mutual irradiation method to give PP-g-4VP; *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) was then grafted onto the PP-g-4VP films to give (PP-g-4VP)-g-NIPAAm by pre-irradiation method, using a <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -source. The dependence of grafting percentage on radiation dose, temperature, reaction time, and monomer concentration was studied. (PP-g-4VP)-g-NIPAAm films were characterized by infrared spectroscopy (FTIR-ATR), differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA). The critical pH point and lower critical solution temperature (LCST) were determined by swelling and water contact angle measurements. The LCST also was determined by DSC. The binary graft copolymer films are shown to be thermo-pH sensitive.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Radiation induced graft polymerization is a convenient and powerful technique. This method for modification of polymers is a highly interesting protocol to introduce desirable properties so that the resulting materials may be used for specific applications (Fujiiwara, 2007; Gupta et al., 2008). Radiation graft polymerization has many advantages over other conventional methods, such as, chemical and photochemical grafting. For instance, the method is relatively simple, no catalyst or additives are needed to initiate the reaction, further copolymer purification is not required, etc. It has been used for modification of polymer materials; including polypropylene (PP), polyethylene terephthalate, etc. (Charlesby, 1960; Chapiro, 1962; Bhattacharya and Misra, 2004). This modification can be carried out in a one-step method or multi-step method. Some disadvantages of one-step method is that an undesirable random copolymer or/and strong copolymerization could be obtained. On the other way, when a multi-step method is used, a better control over graft degree and a very well established graft copolymer composition can be reached.

Besides, recently attention has been paid to synthesis of environmental stimuli-responsive copolymers, because they have the potential to produce sensitive materials which are required for advanced applications such as controlled drug release, immobilization of enzymes, in separation processes, sensitive coatings,

catalysis, and controlled cell detachment (Göpferich, 2008). Stimuli-responsive materials are classified as "smart" if they possess an intrinsic ability to sense and respond to external stimuli (Furth et al., 2007; da Silva et al., 2007; Zhu et al., 2007). This response typically manifests itself as an abrupt and pronounced change in the physical properties of the materials. Temperature-pH sensitive copolymers have been considerably investigated because they are convenient and effective in many applications (Li et al., 2008; Bucio and Burillo, 2007; Dimitrov et al., 2007; Kisselev and Manias, 2007; Ramírez-Fuentes et al., 2008) and because they are capable of mimicking biological and chemical systems. Also, this capacity to respond to both temperature and pH permits an additional control over their behavior. One property of temperature-responsive polymers is the presence of a lower critical solution temperature (LCST), at which the polymer exhibits a coil-globule phase transition. This transition affects its swelling properties in water. In other words, below LCST, polymer chains are capable of forming hydrogen bonding with water molecules, while above LCST, they release them (Gil and Hudson, 2004). There are few homopolymers systems dually responsive to both temperature and pH described in the literature (Gan et al., 2000; Gil and Hudson, 2004; Gonzalez et al., 2005). Usually, temperature-pH sensitive polymers are synthesized by copolymerization of temperature and pH sensitive comonomers (Wang et al., 2008; Ramírez-Fuentes et al., 2008; Khan, 2007). It is known that poly(4-vinylpyridine) (P4VP) is a cationic polyelectrolyte which has been shown to be pH sensitive. Previous studies have shown that the critical pH point is close to 5 (Burillo et al., 2007). In addition, graft copolymers containing

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +52 55 56224674; fax: +52 55 56162233.  
E-mail address: [ebucio@nucleares.unam.mx](mailto:ebucio@nucleares.unam.mx) (E. Bucio).



P4VP can be modified via post-reactions at the tertiary nitrogen. Quaternized P4VP has the potential like antimicrobial agents (Fuchs and Tiller, 2006). Nevertheless this polymer is often hygroscopic and has poor mechanical properties (Bazuin and Tork, 1995). One of the most studied thermo-responsive polymers is poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm). PNIPAAm exhibits an LCST of approximately 32 °C in aqueous solution below which the polymer is hydrophilic and above which it becomes hydrophobic. Hence, PNIPAAm has a potential application as drug delivery system (Serres et al., 1996; Gutowska et al., 1992) as well as in size-selective separation processes involving materials which can be denatured at high temperatures (Zhuang et al., 2005; Kobayashi et al., 2002). Although PNIPAAm systems have been widely studied; the research on this polymer increases recently due to novel potential applications in medicine (Ang et al., 2007), biochemistry (You and Oupicky, 2007), material science (You et al., 2008), etc. Recently, some papers have described temperature-pH responsive copolymers based on 4VP and NIPAAm. However, these copolymers were obtained in solution and no graft processes were carried out (Ogata et al., 2007; Wang et al., 2008). Several studies of PNIPAAm hydrogels have been reported to be utilized in devices to control the release of vesicles or liposomes immobilized in the network, and systems with NIPAAm/acryloxy succinimide (PNAS), where NAS has been used as an active ester to bind proteins through bond formation with lysine residues, to increase amine groups for liposomes immobilization were also studied (Pollak et al., 1980; Percot et al., 2000); but PNAS and polylysine are expensive reagents. Additional studies on NIPAAm copolymers have demonstrated that the presence of charged units in the polymer chain tends to increase the LCST, whereas hydrophobic residues lower this value (Minghong et al., 1999; Bucio et al., 2005).

The aim of this work is the synthesis of a new system, by using a two step method of graft copolymer films with improved thermal and mechanical properties and both temperature and pH

response; which could have a great potential to be used on the uptake and release control of vesicles.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Isotactic polypropylene (PP) films (from PEMEX, Mexico), 60 μm thickness and 1 × 5 cm in size were washed with methanol for 24 h and then dried under reduced pressure. The 4VP and NIPAAm were purchased from Aldrich Co, USA. The 4VP was distilled under reduced pressure, and the NIPAAm was recrystallized from a solution of hexane/toluene (1/1, v/v). Dichloromethane, dimethylformamide, hexane, toluene, and methanol from Baker were used as received.

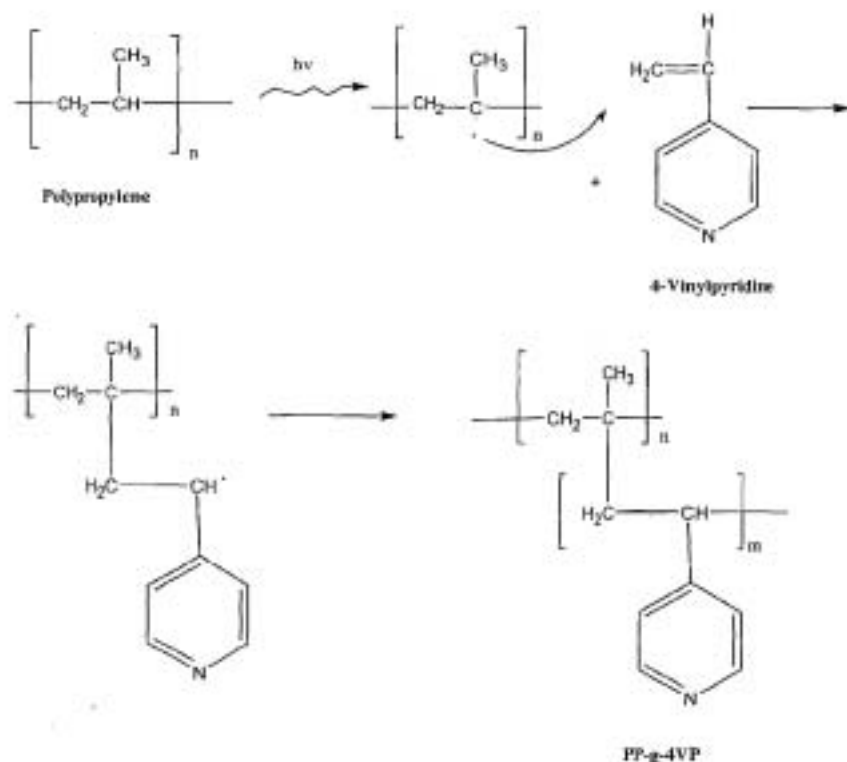
### 2.2. Grafting

The 4VP grafted onto polypropylene (PP-g-4VP) was synthesized (direct method) by placing a PP film in a glass ampoule (previously weighed) in a solution of 4VP/dichloromethane (1/1, v/v). The ampoule was degassed by repeated freeze-thaw cycles, sealed and then irradiated with a <sup>60</sup>Co γ-source (Gamma Beam 651 PT, Nordion International) at an irradiation dose of 10 kGy and a dose rate of 11.6 kGy h<sup>-1</sup>. The grafted film was extracted with dimethylformamide and methanol and then dried under reduced pressure. Grafting percentage ( $\gamma_g$ ) was calculated by the equation

$$\text{Graft (\%)} = 100[(W_g - W_0)/W_0] \quad (1)$$

where  $W_g$  and  $W_0$  are the weights of the grafted and initial films, respectively.

Grafting of NIPAAm onto PP-g-4VP (pre-irradiation method) was carried out by the following procedure: PP-g-4VP films

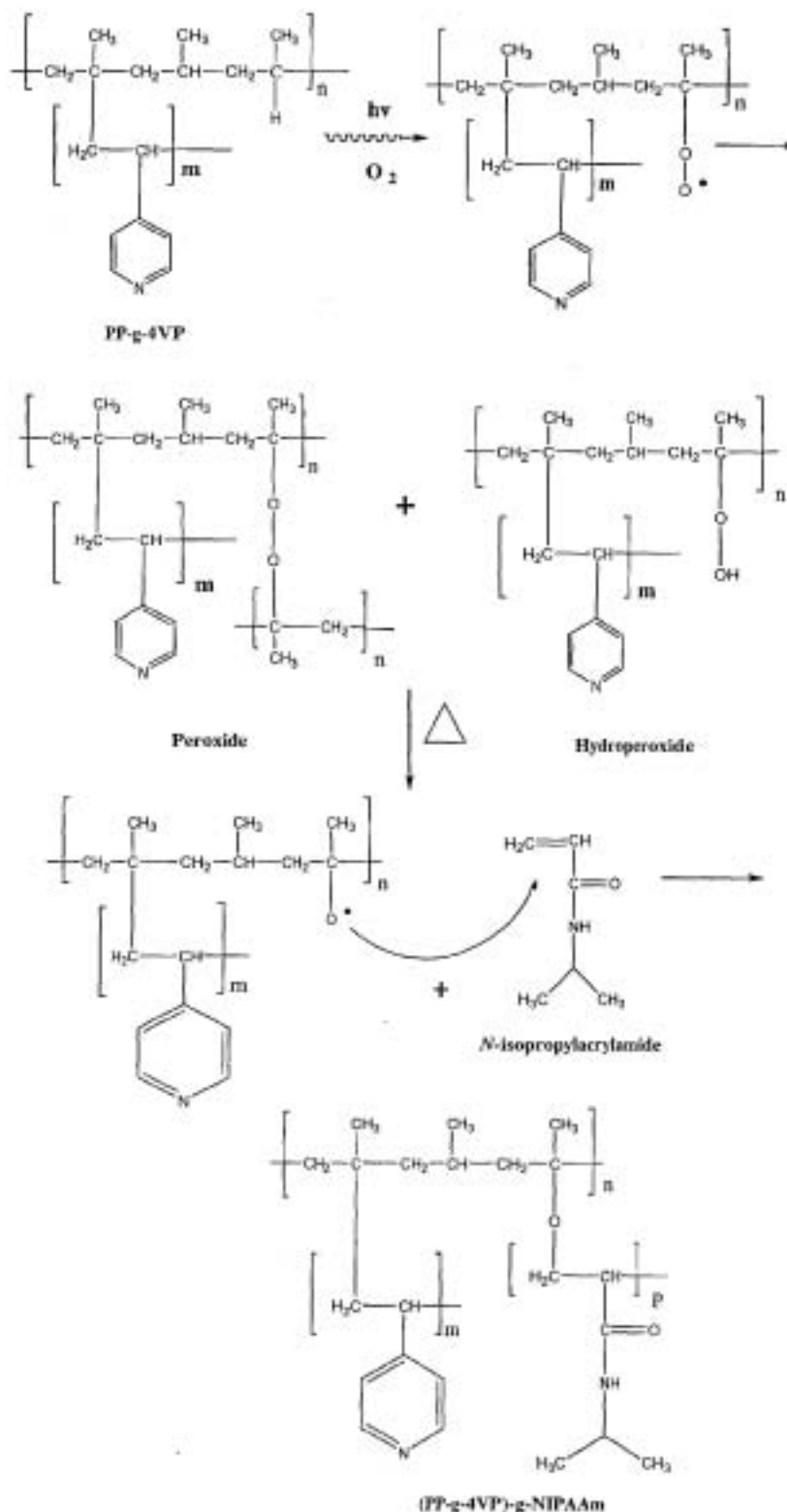


Scheme 1. Graft process of 4VP onto PP.

(previously weighed) were individually placed in glass ampoules which were then irradiated in the presence of air at a dose between 5 and 100 kGy and at a dose rate of 12 kGy h<sup>-1</sup>. An NIPAAm aqueous solution was added, and then the solution was de-aerated by bubbling argon for 15 min and sealed. Then, they were heated in a water bath at 60 and 70 °C during the 5 h reaction

time. After heating, the grafted films were washed with water to extract the residual monomer and PNIPAAm was formed. Grafting percentage was calculated (Eq. (1)).

When irradiation takes place in the presence of air, polypropylene suffers a very marked oxidative degradation. The great sensitivity of this polymer to oxidative degradation undoubtedly



Scheme 2. Graft process of NIPAAm onto PP-g-4VP.

results from the large number of tertiary hydrogens which are present in its molecule (Chapiro, 1962). Hydroperoxides are formed in the reaction, via a short chain process. Schemes 1 and 2 show the graft processes of 4VP onto PP and NIPAAm onto PP-g-4VP. The radicals are formed in the PP film when it is irradiated in the presence of air (Mowery et al., 2007). By direct method (absence of air), swelling of polymer in monomer solution is effective in radiation graft polymerization due to closeness of monomer molecules inside the swollen polymer matrix to the active centers of a grafting initiation which are formed (Ivanov, 1992). These radicals react with the 4VP double bond to give PP-g-4VP (Scheme 1). When PP-g-4VP is then irradiated in air, peroxides and hydroperoxides are formed on the polymeric backbone of PP and P4VP side chains. These peroxy intermediates are then decomposed with heat to yield macroradicals which react with the double bond of NIPAAm to give (PP-g-4VP)-g-NIPAAm.

### 2.3. Characterization

The grafting process was confirmed by FTIR-ATR (attenuated total reflection) using a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer (Perkin-Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT). For determination of equilibrium water absorbency, the graft copolymers were immersed into distilled water for different periods of time. It was found that the equilibrium water absorbency is achieved after 1.5 h. The pH sensitivity was found by swelling measurement as follows: copolymer films (previously weighed) were placed in buffer solutions at pH values from 2 to 9 for 1.5 h. The critical pH point was evaluated at the inflection point of the plot of swelling percentage as a function of pH. Thermo-sensitivity was determined by placing copolymers films into a vial containing distilled water in a temperature controlled bath in a range from 25 to 40 °C for 2 h, and the LCST was determined at the inflection point of the plot of swelling percentage as a function of temperature. In order to determine the equilibrium water absorbency gravimetrically, the surface of the swollen copolymer film was wiped with filter paper in order to remove the free water and then the samples were weighed.

Swelling percentage was determined by the equation

$$\text{Swelling (\%)} = 100[(W_s - W_d)/W_d] \quad (2)$$

where  $W_s$  and  $W_d$  are weights of the swollen and initial films, respectively.

Thermal decomposition of samples was determined in a nitrogen atmosphere by using a TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE). Differential scanning calorimetry studies for the determination of thermodynamic transitions was carried out under a nitrogen atmosphere by using a DSC 2010 calorimeter (TA Instruments, USA) at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> with samples' weight of about 5 mg. In order to confirm temperature-sensitive behavior, LCST was also determined by DSC. Water-swollen graft copolymer samples (20–30 mg) were sealed in hermetic sample pans, and the analysis was performed in the temperature range between -10 and 60 °C with heating rate of 1 °C min<sup>-1</sup> and nitrogen flow rate of 60 mL min<sup>-1</sup>. Contact angles were measured with a contact angle measuring system DSA 100.

### 3. Results and discussion

The grafted polymer PP-g-4VP was synthesized at irradiation dose of 5 and 10 kGy in a ratio (1/1, v/v) of 4VP/dichloromethane mixture to obtain different grafting yield which were around 30% and 80%, respectively. These results were according with those reported by Bucio (Bucio et al., 2002). In this case, mutual

irradiation technique was employed, taken into account that irradiation dose of 10 kGy is used to carry out graft process and since PP starts to degrade at irradiation dose further than 100 kGy (Cleland et al., 2003).

Fig. 1 shows the effect of irradiation dose on the grafting yield of NIPAAm onto PP-g-4VP. Grafting percentage increases to a maximum as the irradiation dose increases up to 30 kGy. At higher doses more grafting sites (peroxy and hydroperoxy groups) are formed when PP-g-4VP films are irradiated in the presence of air (Scheme 2). However, when the irradiation dose is further than 30 kGy, macroradicals recombination starts to predominate which causes that grafting percentage plateaus. Also it has been observed that there is a significant dependence on grafting percentage when the concentration of NIPAAm is increased from 0.5 to 1 mol L<sup>-1</sup>.

There is no significant dependence on grafting percentage (Fig. 2). Efficiency of NIPAAm grafting is not affected by the first grafted polymer. In addition, this could indicate that grafting of NIPAAm occurs mainly onto PP backbone.

The grafting percentage as a function of reaction time and temperature for PP-g-4VP is exhibited in Fig. 3. It has been shown that hydroperoxides are more active than peroxides, which require a higher temperature for decomposition (Woods and Pikaev, 1994). In other words, an increase in temperature causes a greater generation of grafting sites onto PP-g-4VP (Scheme 2). Also, the higher the temperature, the better the monomer diffusion in the film and therefore the higher the grafting percentage.

Fig. 4 shows the effect of NIPAAm concentration onto grafting percentage. The concentration of NIPAAm rises as grafting

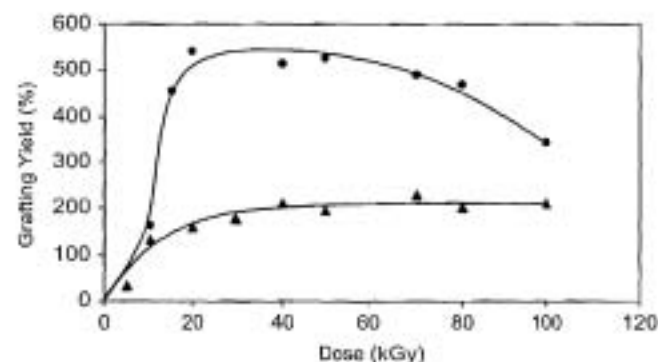


Fig. 1. Grafting percentage of NIPAAm onto PP-g-4VP 80% as function of pre-irradiation dose at different monomer concentration of 0.5 mol L<sup>-1</sup> (▲) and 1 mol L<sup>-1</sup> (●), reaction time 5 h, and temperature 60 °C.

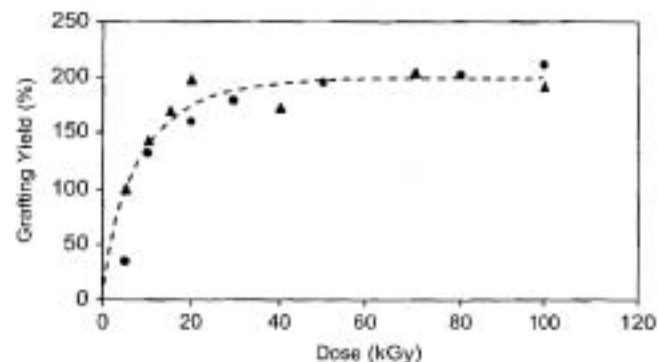


Fig. 2. Dependence of NIPAAm grafting onto PP-g-4VP with respect to irradiation dose at different content of 4VP: 80% (●) and 30% (▲), reaction time 5 h, reaction temperature 60 °C, and NIPAAm concentration 0.5 mol L<sup>-1</sup>.

percentage increases. In other words grafting rate is greater than NIPAAm homopolymerization formed by the OH radical produced on the hydroperoxide heating. This could suggest that termination

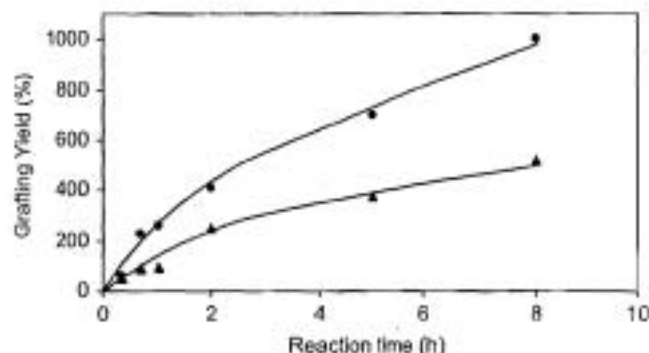


Fig. 3. Grafting yield of NIPAAm onto PP-g-4VP 80% as function of reaction time at 70 °C (●) and 60 °C (▲), pre-irradiation dose 50 kGy, and NIPAAm concentration 1 mol L<sup>-1</sup>.

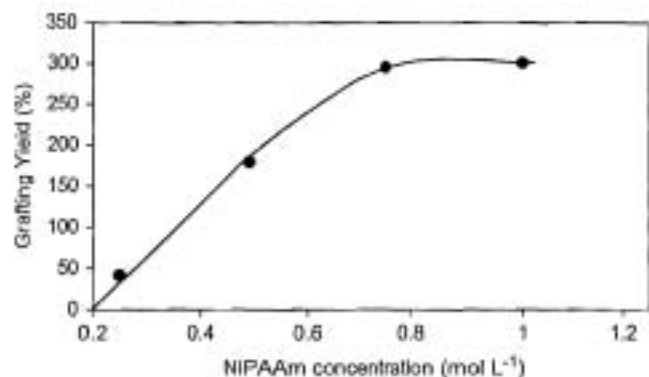


Fig. 4. Dependence of the grafting yield of NIPAAm onto pre-irradiated PP-g-4VP 80% with increasing concentration of monomer, pre-irradiation dose 30 kGy, reaction time 5 h, and reaction temperature 60 °C.

step mainly occurs between PNIPAAm growing chains and PP-O-(M)<sub>n</sub> growing chains. On the other hand, NIPAAm strong homopolymerization predominates at monomer concentration further than 0.75 mol L<sup>-1</sup>.

The grafting of 4VP and NIPAAm onto PP films was confirmed by FTIR-ATR. Fig. 5 shows the spectrum of PP film which exhibited signal at 1375 and 1452 cm<sup>-1</sup> due symmetrical and asymmetrical bending vibration of CH<sub>3</sub> groups, respectively. Also it showed stretching vibrations at 2950 and 2914 cm<sup>-1</sup> for CH<sub>2</sub> groups; 4VP showed peaks at 3022 and 2983 cm<sup>-1</sup> due to aromatic C-H stretching vibrations. In addition it exhibited bands at 1593, 1545, and 1406 cm<sup>-1</sup> due to C=C, C=N ring stretching vibrations and an absorption at 828 cm<sup>-1</sup> for the C-H out-of-plane bending vibration; NIPAAm showed a signal due to C=O group at 1655 cm<sup>-1</sup>, a band at 3271 cm<sup>-1</sup> for stretching vibration of N-H group, and a strong signal at 1541 cm<sup>-1</sup> due to bending vibration of N-H. Finally, (PP-g-4VP)-g-NIPAAm film presented a signal at 1642 cm<sup>-1</sup> (C=O from NIPAAm), stretching vibrations due to N-H from NIPAAm at 3289 cm<sup>-1</sup>; a characteristic absorption for secondary amides at 1542 cm<sup>-1</sup> corresponding to bending vibration of N-H groups (from NIPAAm); a signal at 819 cm<sup>-1</sup> for the C-H out-of-plane bending vibration (from 4VP)m, and bands at 1599 and 1416 cm<sup>-1</sup> due to pyridine ring. The presence of these bands confirmed the binary graft copolymerization.

Fig. 6 shows the temperature dependence of the swelling percent and contact angle of water for (PP-g-4VP)-g-NIPAAm; a higher swelling percentage was obtained with an increase in 4VP and NIPAAm in the film, but the LCST of the grafted polymer was conserved at 33 °C (the LCST of PNIPAAm). Importantly, this LCST value was independent of the amount of the monomer grafted. This type of behavior can be attributed to changes in morphology of the copolymer. At temperatures below the LCST chains have a coil structure and the hydrophilic groups of the copolymer form hydrogen bonds with water molecules. When the temperature is raised above the LCST, chains assume a globular structure and hydrogen bonds are formed between hydrophilic groups, which causes a release of water molecules and a decrease in swelling percentage. Due to these swelling properties binary graft copolymer films could be use for controlled drug delivery systems or catalyst supports where durability and good thermal properties are required.

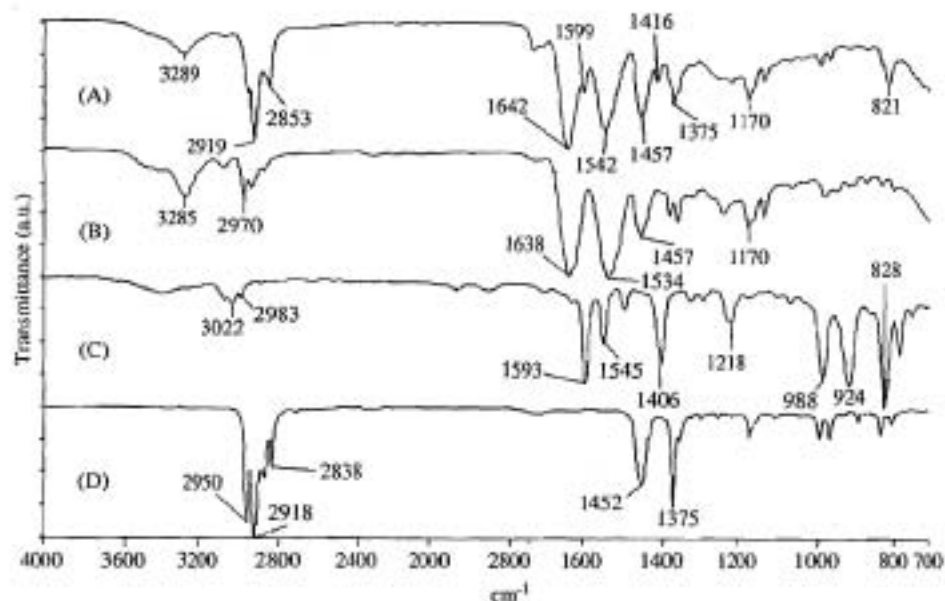


Fig. 5. FTIR-ATR spectra of (A) (PP-g-4VP 79%)-g-NIPAAm 34%; (B) NIPAAm; (C) 4VP; (D) PP film.

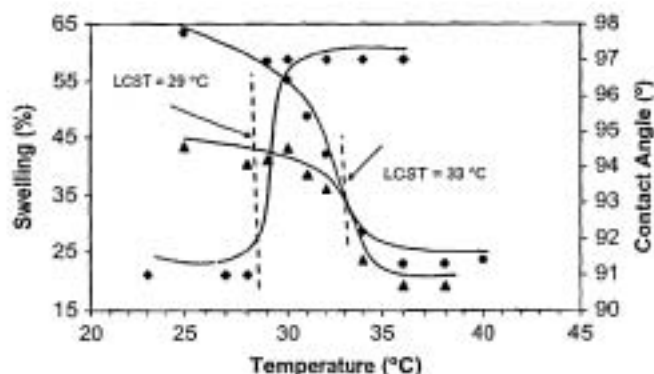


Fig. 6. Swelling percentage as a function of temperature for (PP-g-4VP 122X)-g-NIPAAm 405X (●) and (PP-g-4VP 80X)-g-NIPAAm 208X (▲), and contact angle for (PP-g-4VP 79X)-g-NIPAAm 34X (◊).

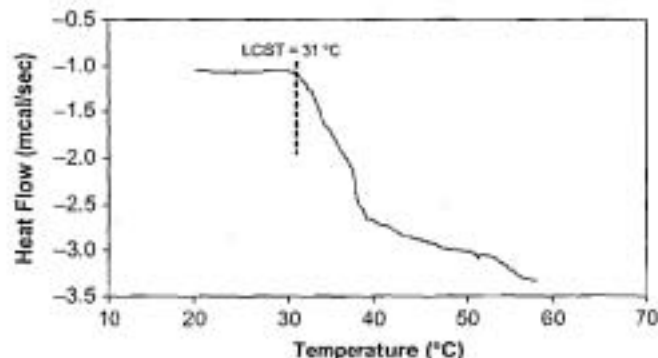


Fig. 7. DSC thermogram for (PP-g-4VP 68X)-g-NIPAAm 259X. Measured at 1 °C min<sup>-1</sup> in water.

The LCST value determined by the variations of the contact angle formed by a water drop at temperatures ranging from 20 to 36 °C was found to be 29 °C due to PNIPAAm. When the temperature is raised above LCST the binary graft copolymer surface becomes more hydrophobic, and an increase of contact angle is observed. This LCST value is in agreement with those determined from swelling measurements and literature (Gil and Hudson, 2004). This superficial temperature-response could be used in controlled cell detachment to regenerate tissue humans. It is well known that different methods of LCST measurement give small changes in temperature and in our case a shift of 4 °C was observed.

The LCST of the grafted polymer was also observed by DSC. Fig. 7 shows the DSC thermogram in water for (PP-g-4VP)-g-NIPAAm. It exhibited an endothermic change at 31 °C due to the LCST of PNIPAAm. This value is in accordance with those obtained by swelling determination and the contact angle of water as a function of temperature at pH 7. It means that at 31 °C enthalpic contribution of the water hydrogen bonded to the polymer chain becomes less than the entropic gain of the system. The LCST is largely dependent on the hydrogen bonding capabilities of the NIPAAm monomer units. The simplest explanation is that the dissolution enthalpy due to the hydrogen bonding of the basic sites on the polymer with the water molecules favors dissolution. In contrast, the entropic organization of the water molecules required to achieve this hydrogen bonding is unfavorable.

Fig. 8 shows the swelling behavior for PP-g-4VP and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm as a function of pH. The swelling percentage changes dramatically at pH 5. This could be explained since when the pH value is lower than 5, the tertiary amine moieties of the P4VP are protonated and solvated by water molecules. On the

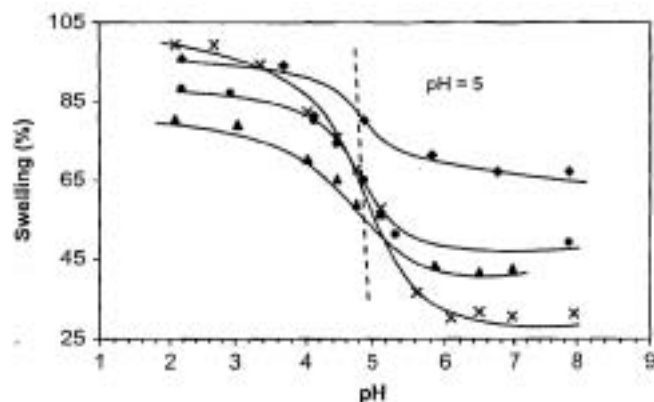


Fig. 8. Swelling percentage as a function of pH for PP-g-4VP 122X (▲) and binary graft copolymer at different content of NIPAAm: 12X (X), 131X (●), and 373X (●).

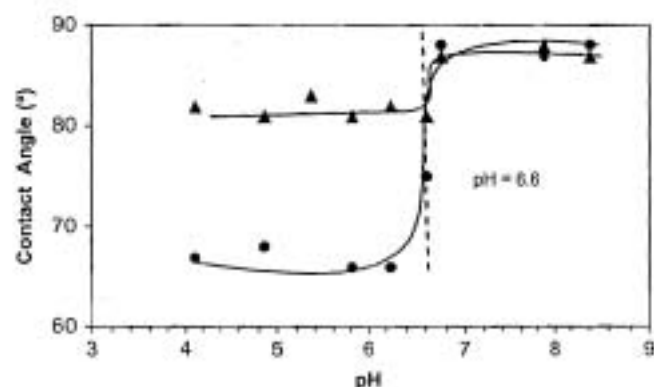


Fig. 9. Contact angle as a function of pH for PP-g-4VP 103X (▲) and (PP-g-4VP 79X)-g-NIPAAm 34X (●).

other hand, when the pH is increased above 5, amine moieties are deprotonated which decreases swelling percentage. By measuring contact angle of water, a critical pH point of 6.6 was found for both PP-g-4VP and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm (Fig. 9). The critical pH point in the samples is attributed to presence of 4VP and it was conserved in the binary grafted films. Also, it is interesting to note that content of NIPAAm in the binary graft copolymer does not influence the critical pH point value. This could indicate that there are no interactions between PNIPAAm and P4VP chains. Usually this behavior is desirable because sometimes LCST or/and critical pH point values are affected strongly.

The decomposition temperature (10 wt% loss) decreases with the 4VP grafting and increases again with the addition of NIPAAm into the structure of the film (Table 1). The glass transition temperature ( $T_g$ ) could be easily determined by DSC. The thermal stability data (10 wt% loss) for the modified PP were as expected: ungrafted PP was 428 °C, PP-g-4VP was 317 °C, and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm was 394 °C which indicates that good stability of PP films is conserved. For PP-g-4VP and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm a  $T_m$  was observed due to PP. This could indicate that the graft process does not affect crystalline properties of PP, and that the graft process occurs mainly on amorphous regions of PP.

#### 4. Conclusions

A novel temperature-pH sensitive copolymer (PP-g-4VP)-g-NIPAAm was prepared by a two-step method. Synthesis by using gamma radiation was fast and efficient when compared with

**Table 1**  
Thermal properties of polypropylene and modified polypropylenes

Sample	T <sub>g</sub> (°C) (DSC)	T <sub>m</sub> (°C) (DSC heating)	T <sub>d</sub> (°C) (TGA heating)
PP	42.8		170.4
PNIPAAm	36.7	86.8	
PP-g-4VP	31.7	131.0	121.0
(PP-g-4VP)-g-NIPAAm	39.4	132.0	167.0

<sup>a</sup> Measured at 10 °C min<sup>-1</sup>.

other graft methods. FTIR-ATR confirmed the graft processes of 4VP and NIPAAm onto PP films. Content of 4VP did not affect grafting yield of NIPAAm onto PP-g-4VP. This suggests that NIPAAm was grafted mainly onto PP backbone. Also, it was observed that the grafting efficiency of NIPAAm onto PP-g-4VP increased with the reaction time, monomer concentration, reaction temperature and the pre-irradiation dose, with an optimum grafting yield at the 30 kGy dose. All these observations indicate that it is easy to prepare this kind of materials by a two-step method. Binary graft copolymer films conserved both good thermal properties and  $T_m$  (due to PP) because of graft processes carried out with total irradiation dose, no further than 50 kGy. It means that PP does not suffer degradation. Finally, both LCST and critical pH point values were very similar with those reported for PNIPAAm and P4VP, respectively. These results give an improved temperature–pH sensitive material which could be used like a drug delivery system, tissue regeneration, catalyst supports, etc. The new system with available amino and amide groups, with a good polymer matrix to be used in the immobilization of lipid vesicles was obtained; the immobilization studies will be realized in the new future.

### Acknowledgments

The authors are grateful to B. Leal, F. García, and S. Ham from ICN-UNAM, for technical assistance. This work was financially supported by DGAPA-UNAM (Grant no. IN200208).

### References

Ang, K.L., Venkatesan, S., Kamalanathan, B.V., 2007. Magnetic PNIPAAm hydrogels for hyperthermia applications in cancer therapy. *Mater. Sci. Eng. C-Bio Sci.* 27, 347–351.

Bazin, C.G., Tork, A., 1995. Generation of liquid crystalline polymeric materials from non liquid crystalline components via ionic complexation. *Macromolecules* 28, 8877–8880.

Bhattacharya, A., Misra, B.N., 2004. Grafting: a versatile means to modify polymers techniques, factors and applications. *Prog. Polym. Sci.* 29, 767–814.

Bocio, E., Burillo, G., 2007. Radiation grafting of pH and thermo-sensitive *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid onto PTFE films by two-steps process. *Radiat. Phys. Chem.* 76, 1724–1727.

Bocio, E., Aliev, R., Burillo, G., 2002. Radiation grafting of *N,N*-dimethylaminoethylmethacrylate and 4-vinylpyridine onto polypropylene by the one and two-step methods. *Polym. Bull.* 47, 571–577.

Bocio, E., Burillo, G., Adams, E., et al., 2005. Temperature sensitive behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide) grafted onto electron beam-irradiated poly(propylene). *Macromol. Mater. Eng.* 290, 745.

Burillo, G., Bocio, E., Arenas, E., et al., 2007. Temperature and pH-sensitive swelling behavior of binary DMAEMA/4VP grafts on poly(propylene) films. *Macromol. Mater. Eng.* 292, 214–219.

Chapiro, A., 1962. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Interscience, New York.

Charlesby, A., 1960. *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press, New York.

Cicand, M.R., Parks, L.A., Cheng, S., 2003. Applications for radiation processing of materials. *Nucl. Instrum. Methods B* 208, 66–73.

da Silva, R.M.P., Mano, J.F., Reis, R.L., 2007. Smart thermoresponsive coatings and surfaces for tissue engineering: switching cell-material boundaries. *Trends Biotechnol.* 25, 577–583.

Dimitrov, I., Trzebicka, B., Müller, A.H.E., et al., 2007. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities. *Prog. Polym. Sci.* 32, 1275–1343.

Fuchs, A., Tiller, J., 2006. Contact-active antimicrobial coatings derived from aqueous suspensions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 6759–6762.

Fujiwara, K., 2007. Separation functional fibers by radiation induced graft polymerization and application. *Nucl. Instrum. Methods B* 265, 150–155.

Furth, M.E., Atala, A., Van-Dyke, M.E., 2007. Smart biomaterials design for tissue engineering and regenerative medicine. *Biomaterials* 28, 5068–5073.

Gan, L.H., Gan, Y.Y., Deen, C.R., 2000. Poly(*N*-acryloyl-*N*-propylpiperazine): a new stimuli-responsive polymer. *Macromolecules* 33, 7893–7897.

Gil, E.S., Hudson, S.M., 2004. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. *Prog. Polym. Sci.* 29, 1173–1222.

González, N., Elvira, C., Roman, J.S., 2005. Novel dual-stimuli-responsive polymers derived from ethylpyrrolidine. *Macromolecules* 38, 9298–9303.

Göpferich, A., 2008. Interactive polymers for pharmaceutical and biomedical applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 68 (1).

Gupta, B., Muzzyan, N., Saxena, S., et al., 2008. Preparation of ion exchange membranes by radiation grafting of acrylic acid on PEP films. *Radiat. Phys. Chem.* 77, 42–48.

Gutowska, A., Han-Rae, Y., Feljen, J., et al., 1992. Heparin release from thermo-sensitive hydrogels. *J. Control. Release* 22, 95–104.

Ivanov, V.S., 1992. *Radiation Chemistry of Polymers*. VSP, Utrecht, p. 126.

Khan, A., 2007. Preparation and characterization of *N*-isopropylacrylamide/acrylic acid copolymer core-shell microgel particles. *J. Colloid Interface Sci.* 313, 697–704.

Kisselev, A.M., Manias, E., 2007. Phase behavior of temperature-responsive polymers with tunable LCST: an equation-of-state approach. *Fluid Phase Equilib.* 261, 69–78.

Kobayashi, J., Kikuchi, A., Sakai, K., et al., 2002. Aqueous chromatography utilizing hydrophobicity-modified anionic temperature-responsive hydrogel for stationary phases. *J. Chromatogr. A* 958, 109–119.

Li, W., Wu, W., Liu, W., 2008. Preparation and characterization of thermo-responsive albumin nanospheres. *Int. J. Pharm.* 346, 133–142.

Minghong, W., Bao, B., Chen, et al., 1999. Preparation of thermosensitive hydrogel (PP-g-NIPAAm) with on-off switching for controlled release of drugs. *Radiat. Phys. Chem.* 56, 341–346.

Mowery, D.M., Assink, R.A., Drezon, D.K., et al., 2007. Radiation oxidation of polypropylene: a solid-state <sup>13</sup>C NMR study using selective isotopic labeling. *Radiat. Phys. Chem.* 76, 864–878.

Ogata, T., Nagasako, T., Umeki, Y., et al., 2007. Synthesis, properties, and functions of thermosensitive copolymers having pyridyl and/or pyridinium groups. *React. Funct. Polym.* 67, 700–707.

Percot, A., Zhu, X.X., Lalleu, M., 2000. Immobilization of lipid vesicles on polymer support via an amphiphilic peptidic anchor: application to a membrane enzyme. *Bioconjugate Chem.* 11, 674–678.

Polak, A., Blumenfeld, H., Wax, M., et al., 1980. Enzyme immobilization by condensation copolymerization into crosslinked polyacrylamide gels. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6324–6336.

Ramírez-Fuentes, Y.S., Bocio, E., Burillo, G., 2008. Thermo and pH sensitive copolymer based on acrylic acid and *N*-isopropylacrylamide grafted onto polypropylene. *Polym. Bull.* 60, 79–87.

Serres, A., Baudys, M., Kim, S.W., 1996. Temperature and pH-sensitive polymers for human calcitonin oral delivery. *Pharm. Res.* 13, 196–201.

Wang, B., Xu, X., Wang, Z., et al., 2008. Synthesis and properties of pH and temperature sensitive PNIPAAm-co-DMAEMA hydrogels. *Colloid Surf. B* 64, 34–41.

Woods, R.J., Pilkaev, A.K., 1994. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. Wiley, New York.

You, Y.Z., Dupicky, D., 2007. Synthesis of temperature-responsive heterobifunctional block copolymers of poly(ethylene glycol) and poly(*N*-isopropylacrylamide). *Biomacromolecules* 8, 98–105.

You, Y.Z., Kalebaila, K.K., Brock, S.L., et al., 2008. Temperature-controlled uptake and release in PNIPAAm-modified porous silica nanoparticles. *Chem. Mater.* 20, 3354–3359.

Zhu, Y., Shi, M., Wu, X., et al., 2007. Amphiphilic copolymer grafted “smart surface” enhanced by surface roughness. *J. Colloid Interface Sci.* 315, 580–587.

Zhuang, Y., Wang, G., Yang, H., et al., 2005. Radiation polymerization and concentration separation of PNIPAAm-co-AMPS hydrogels. *Polym. Int.* 54, 617–621.

## Stimuli-Sensitive Behaviour of Binary Graft Co-polymers (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm in Acidic and Basic Medium

H. Ivan Melenez-Ortiz and Emilio Bucio

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares,  
Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior,  
Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México

### Abstract

The thermo-sensitive behaviour of the graft co-polymers (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm, synthesized using gamma rays, was studied under basic and acidic conditions. Dependence of pH on the LCST value was also studied by measuring the swelling percentage at different temperatures. Both graft co-polymers were shown to have LCST and UCST behaviours. UCST behaviour was found at acidic pH for both co-polymers. Behaviour towards UCST or LCST transition of graft co-polymers was dependent of NIPAAm content in acidic medium below their  $pK_a$ . Response to pH was also studied at temperature above LCST.

© Koninklijke Brill NV, Leiden, 2009

### Keywords

LCST, UCST, graft co-polymer

### 1. Introduction

Recently, attention has been paid to polymers which are responsive to environmental stimuli, because of their potential for use in sensitive materials which are required for advanced applications, such as controlled drug release [1-3], immobilization of enzymes [4], separation processes [5, 6], sensitive coatings [7, 8], catalysis [9], controlled cell detachment [10], etc. Stimuli-responsive materials are classified as 'smart' if they possess an intrinsic ability to respond to external stimuli in a predictable fashion [11-13]. This response typically manifests itself as an abrupt and pronounced change in the physical properties (i.e., swelling in water). Among the stimuli-responsive materials, temperature- and pH-sensitive polymers have been investigated due to their potential use in biotechnological, biomedical and pharmaceutical applications [14-16] and because of their capacity to mimic

\* To whom correspondence should be addressed. Tel.: (52-55) 5622-4674; Fax: (52-55) 5616-2233; e-mail: ebucio@nucleares.unam.mx

biological and chemical systems. Also, this capacity to respond both to temperature and pH permits a control over their behavior. However, only a few polymeric systems responsive to both temperature and pH are described in the literature [17-19], and temperature- and pH-sensitive polymers are usually synthesized as co-polymers [20-22]. Because of the interest in systems exhibiting temperature- and pH-sensitive properties, numerous studies have been devoted to co-polymers based on N-isopropylacrylamide (NIPAAm) and pH-sensitive polymers. The temperature-sensitive character of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) is related to its inverse temperature solubility behaviour in aqueous solution. Aqueous solutions of PNIPAAm separate into two phases, a polymer-rich phase containing almost all the polymer and a water-rich phase at 33°C, the LCST (lower critical solution temperature). Below the LCST polymer chains are thought to hydrogen bond with water molecules while above the LCST they release them [23]. Because of this property, PNIPAAm has potential application in drug-delivery systems [24, 25], as well as in size-selective separation processes involving materials which can be denatured at high temperatures [5, 6]. Although, PNIPAAm systems have been widely studied, the research on this polymer continues because of a great variety of novel potential applications in medicine [26], biochemistry [27] and material science [28]. The displacement of the LCST to either higher or lower values can be achieved by using adequate co-polymers of NIPAAm with either hydrophilic or hydrophobic co-monomers, respectively [29-31]. As far as we know, there are few reports describing the pH dependence of LCST values. Emileh *et al.* [32] studied the behaviour of poly(N,N'-dimethylaminoethylmethacrylate) (PDMAEMA) which was co-polymerized with butyl methacrylate. They observed a displacement of the LCST value of PDMAEMA to lower values when the pH was raised further above seven. They also observed temperature dependence for the critical pH point value. A few examples of polymeric systems exhibit both LCST and Upper critical solution temperature (UCST) [33-35] behaviour. This last behaviour is observed when polymers exhibit phase separation upon cooling [36]. It is well-known that PDMAEMA is a cationic polyelectrolyte which has been shown to be both temperature and pH sensitive [19, 37, 38]. Previous studies have shown that the critical pH point is close to the  $pK_a$  [39]. PDMAEMA has a  $pK_a$  of about 7.0 in pure water which is close to the physiological pH [40], and it also has a LCST in water. Various values have been reported for the phase transition temperature of PDMAEMA in aqueous media which fall in the wide range of 38-50°C, depending on the molecular weight, pH and salt concentration [32, 41-43]. Below pH 7.0, PDMAEMA is soluble over a wide range of temperature as a cationic polyelectrolyte because of the protonation of the tertiary amine group. It also exhibits UCST behaviour in acidic medium [7]. These special properties of PDMAEMA-based co-polymers have been extensively utilized in the fields of biomaterials and gene-delivery systems [44-46]. In addition, poly(4-vinylpyridine) (P4VP) has been shown to be pH sensitive. Previous studies have shown that the critical pH point is near 5 [47-49]. Only a few reports involving studies of temperature- and pH-



responsive co-polymers based on 4VP or DMAEMA and NIPAAm in aqueous solution have been described, and no graft processes were carried out [21, 50]. In accordance with these studies, the main aim of this work is the study of swelling behavior of temperature- and pH-sensitive graft binary co-polymer films on the dual responsiveness of these materials and the mutual effect of pH and temperature on LCST and critical pH point values, respectively. In addition, the effect of the combined UCST behaviour of DMAEMA and 4VP with the LCST behaviour of NIPAAm is reported.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis of (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm

Isotactic PP films (60  $\mu\text{m}$  thick and  $1 \times 5$  cm), obtained from PEMEX, were washed with methanol for 24 h and then dried under reduced pressure. N,N'-dimethylaminoethylmethacrylate and 4-vinylpyridine were distilled under reduced pressure, purchased from Aldrich. N-isopropylacrylamide from Aldrich was recrystallized from a solution of hexane/toluene (1:1, v/v).

Binary graft co-polymers were prepared according to the methodology used in a previous report by our research group [7]. PP-g-DMAEMA and PP-g-4VP were synthesized placing a PP film in a glass ampoule (previously weighed) in a solution of DMAEMA/toluene (1:1, v/v) and 4VP/dichloromethane (1:1, v/v), respectively. The ampoule was degassed by repeated freeze-thaw cycles, sealed and then irradiated with a  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  source (Gamma Beam 651 PT, Nordion International) at irradiation dose of 10 kGy, and a dose rate of 12 kGy/h. Grafted films were extracted and then dried under reduced pressure. Grafting yield ( $Y_g$ ) was calculated as follows:

$$Y_g(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100, \quad (1)$$

where  $W_g$  and  $W_0$  are the weights of the grafted and initial films, respectively.

Grafting of NIPAAm onto PP-g-DMAEMA and PP-g-4VP was carried out by the following procedure: the films (previously weighed) were placed in individual glass ampoules, and then they were irradiated in the presence of air at a dose between 5 and 100 kGy and a dose rate of 12 kGy/h. A NIPAAm aqueous solution was added, and the solution was then deaerated by bubbling argon during 15 min. The ampoules were then sealed and heated in a water bath. After heating, the grafted films were washed with water for 24 h to extract the residual monomer and PNIPAAm formed. Grafting yield was calculated using equation (1).

### 2.2. Swelling Measurements

For determination of equilibrium water absorbency, the graft co-polymers were immersed into distilled water for different periods of time. It was found that the equilibrium water absorbency is achieved after 2 h for both binary graft co-polymers.

The LCST was determined in citric acid (pH 2), distilled water (neutral pH) and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (pH 9) by placing the co-polymers films into vials containing these solutions in a temperature controlled bath in a range from 25 to 50°C. The critical pH point was determined as follows: co-polymer films (previously weighed) were placed in citric acid/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  buffer solutions of pH values from 2 to 9, during 2 h at 50°C. To determinate gravimetrically the equilibrium water absorbency, the surface of the co-polymer film was wiped with filter paper in order to remove the free buffer solution and then the swollen samples were weighed. Swelling percentage was determined by the following equation:

$$\text{Swelling (\%)} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

where  $W_s$  and  $W_d$  are weights of the swollen and initial films, respectively.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Swelling Behaviour in Basic Medium

In accordance with previous observations by our research group [7], (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm was found to exhibit two LCST values at 33 and 42°C, due to PNIPAAm and PDMAEMA, respectively. Figure 1 shows the effect of pH on LCST values. As can be seen, at basic pH, LCST values of binary graft copolymer show a displacement to lower temperatures (from 33 to 29°C and from 42 to 37°C). This behaviour can be explained as follows: with increasing pH value, hydrophilicity of the co-polymer decreases (due to deprotonation of amino groups of PDMAEMA). In other words, there is a hydrophobic contribution of PDMAEMA to the polymeric system in basic medium after the critical pH point. A similar

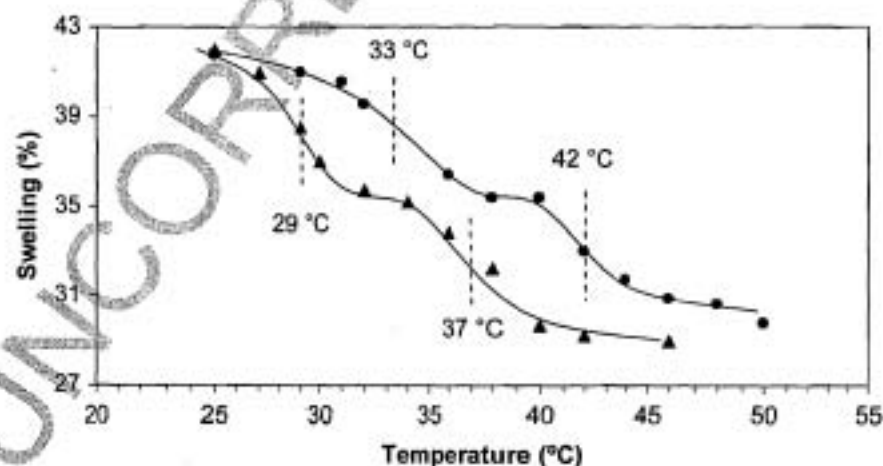


Figure 1. Effect of pH on LCST value of (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm in distilled water (●) and basic medium (▲).

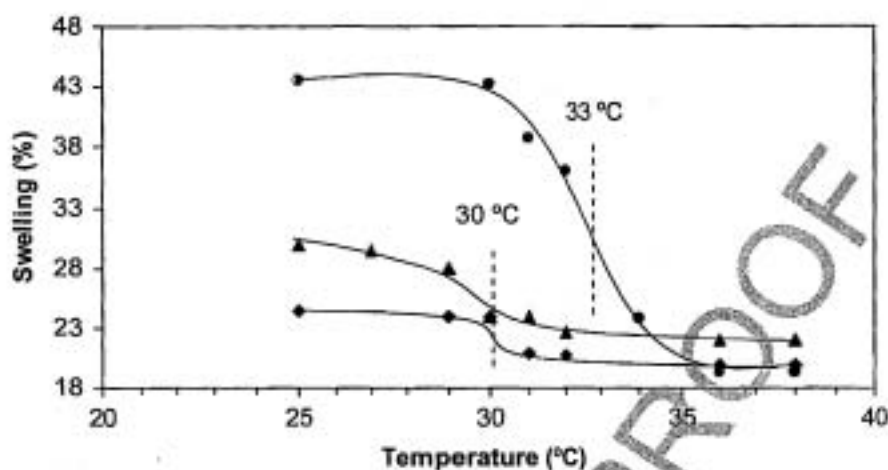


Figure 2. Effect of pH on LCST value for (PP-4VP)-g-NIPAAm in distilled water (●) and pH 9 with different content of NIPAAm: 125% (▲) and 66% (◆).

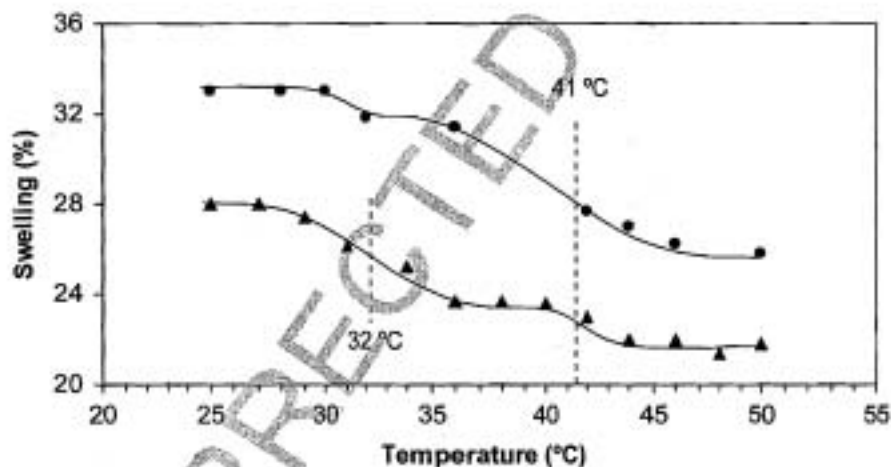


Figure 3. Effect of pH on response capacity to temperature of PNIPAAm in (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm in distilled water (●) and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  solution (▲).

behaviour was observed for the binary graft co-polymer (PP-g-4VP)-g-NIPAAm (Fig. 2), since both are weak polybases.

An interesting swelling behaviour was observed when a (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm sample with low content of NIPAAm is compared in both distilled water and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  solution (Fig. 3). Under neutral pH conditions, the film showed a LCST at 41°C due to PDMAEMA. Also, a very small swelling percentage change around 30°C, probably due to PNIPAAm, could be seen.

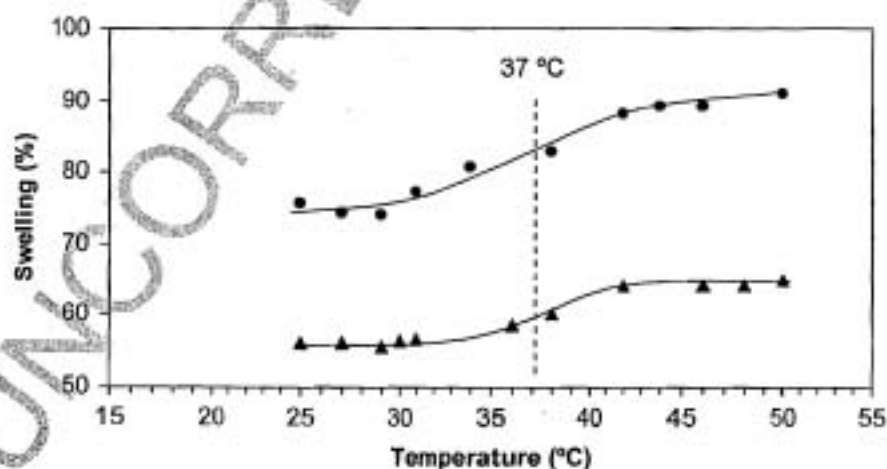
In contrast, when the swelling percentage study was carried out in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  solution, a very well defined transition at 32°C was observed whereas the transition at 41°C begins to disappear.

### 3.2. Swelling Behaviour in Acidic Medium

A very different behaviour was observed in acidic medium for these binary graft co-polymers. Figure 4 shows the swelling behaviour for PP-g-DMAEMA and (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm. An UCST was found at 37°C for both co-polymers. On the one hand, Burillo *et al.* [7] observed an UCST at 39°C for PP-g-DMAEMA. On the other hand, Plamper *et al.* [51] reported an UCST for PDMAEMA in aqueous solution in the presence of small quantities of the trivalent counter-ion hexacyanocobaltate (III),  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . They monitored the cloud points of aqueous solutions of PDMAEMA by turbidimetry and found that the UCST-type cloud points were lower than LCST transitions. Also, they observed that the UCST-type cloud point disappears at high pH. In our observations, the UCST was not present under neutral and basic conditions.

An UCST value at 35°C was observed for both PP-g-4VP and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm (Fig. 5). Burillo *et al.* [7] observed an UCST at 30°C for PP-g-4VP film. As far as we know, these are the only reports of an UCST due to P4VP. Others [52, 53] have reported a study of water soluble micelles based on a PEO-*b*-P2VPH<sup>+</sup>-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> complex which exhibited an UCST at 40°C which was determined by turbidimetry in acidic medium. They explained that at temperatures below 40°C micelles with the P2VPH<sup>+</sup>-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> complex as the core and PEO block chains as the shell are formed, while above 40°C the dissociation of the micelles occurs due to decomplexation of P2VPH<sup>+</sup>-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Our results suggest that at temperatures below 35°C P4VP chains are fully ionised, and they form complexes with trivalent citrate groups. When the temperature is increased a decomplexation occurs allowing the swelling to increase.

Bokias *et al.* synthesized a co-polymer based on PAAc and PNIPAAm and they found that the kind of behaviour (UCST or LCST behaviour) depends strongly



**Figure 4.** Swelling behaviour in acidic medium (pH 2) of 61% PP-g-DMAEMA (▲) and 30% (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm (●).

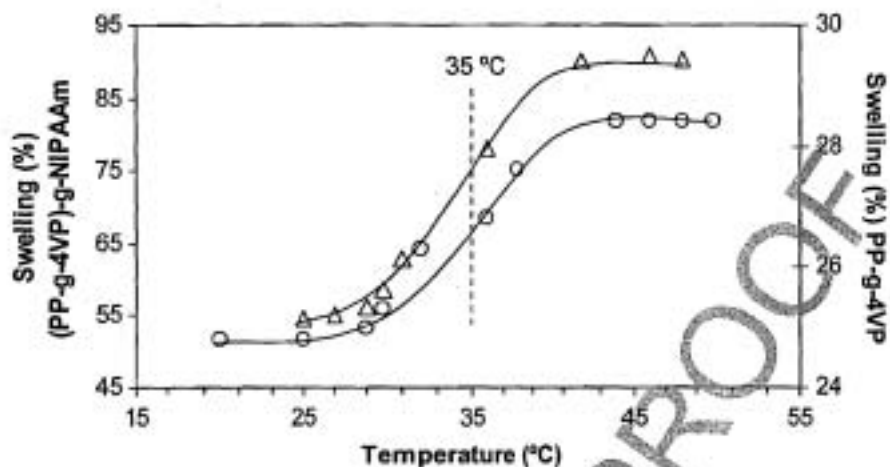


Figure 5. Swelling percentage as a function of temperature in acidic medium for PP-g-4VP (○) and (PP-g-4VP 95%)-g-NIPAAm 32% (Δ).

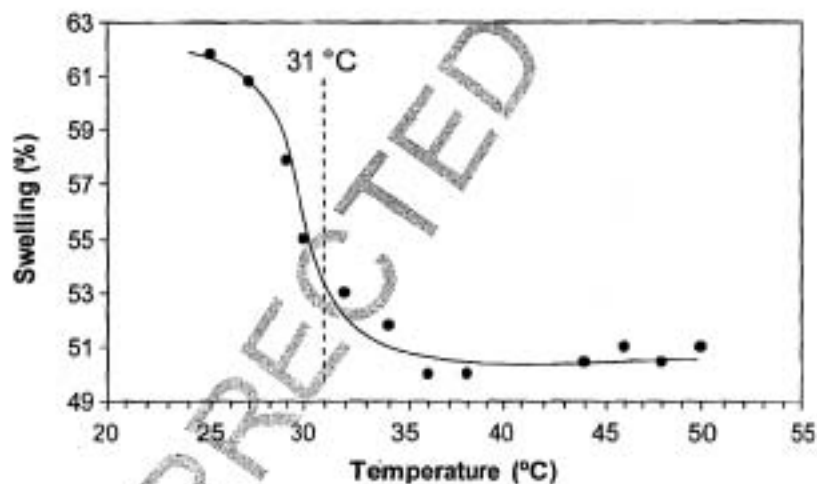


Figure 6. Dependence of swelling percentage with respect to temperature in citric acid solution for (PP-g-DMAEMA 40%)-g-NIPAAm 130% (●).

on co-polymer composition [54]. Taking into account this observation, we investigated the behaviour of the binary graft co-polymer with a major content of NIPAAm under acidic conditions. Figures 6 and 7 show the swelling behaviour of (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm, respectively. The plots showed a LCST behaviour at 31°C due to PNIPAAm for both co-polymers when the content of NIPAAm is increased.

### 3.3. Determination of Critical pH Point at 50°C

The critical pH point was determined at 50°C for both binary graft co-polymers, (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm. Figure 8 shows the

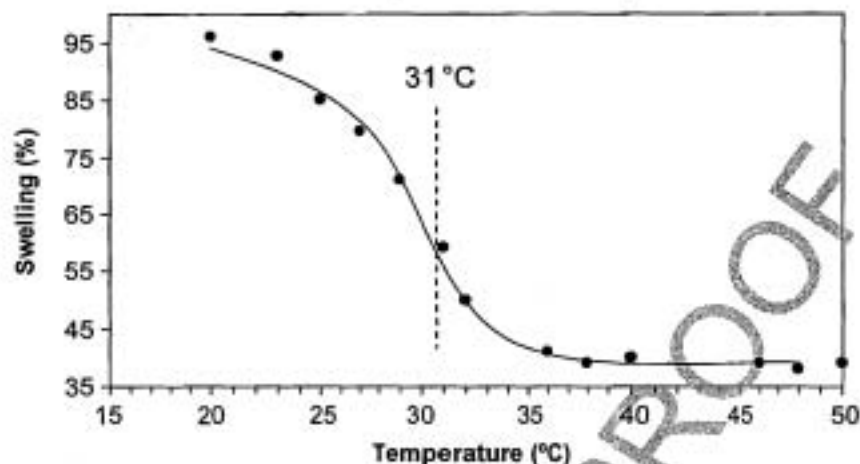


Figure 7. Determination of LCST in acidic medium for (PP-g-4VP 94%)-g-NIPAAm 318% (●).

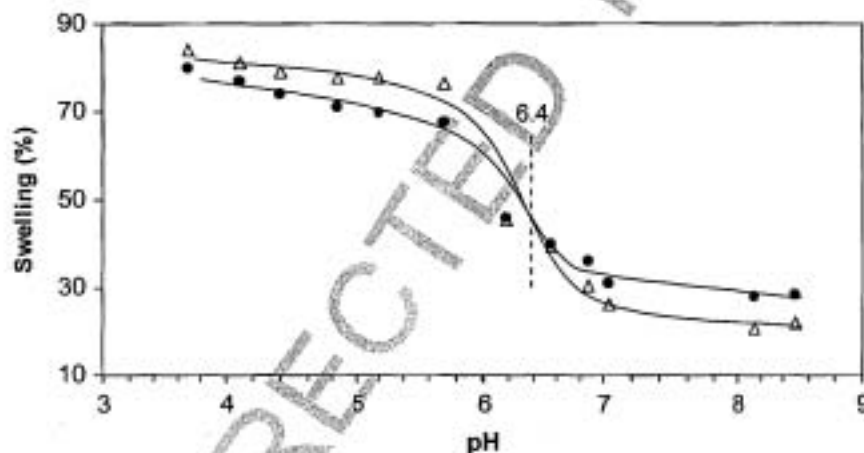


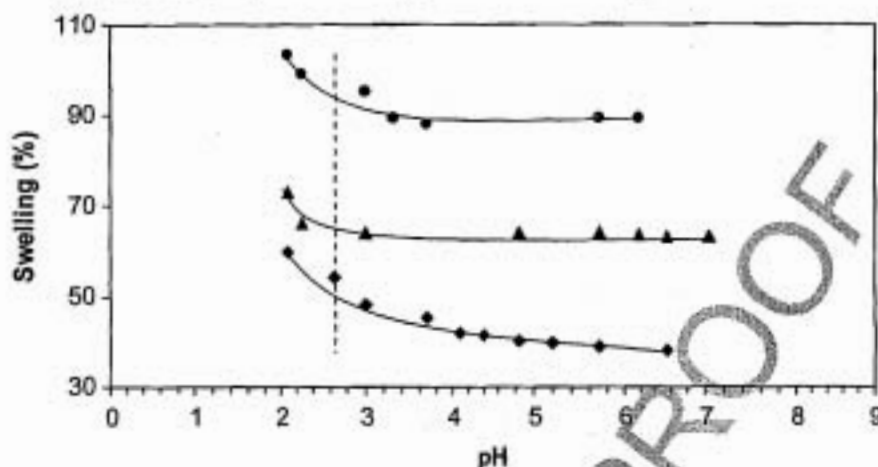
Figure 8. Determination of critical pH point at 50°C for (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm with different content of NIPAAm: 30% (Δ) and 140% (●).

dependence of the swelling percentage with respect to pH for (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm containing 30 and 140% of PNIPAAm. A critical pH at 6.4 was observed. This value is very close to that observed for this binary graft co-polymer in studies carried out by our research group at room temperature [7].

Previous studies by our group have demonstrated that (PP-g-4VP)-g-NIPAAm has a critical pH point of 5 at room temperature [7]. As can be seen in Fig. 9, when this study was carried out at 50°C this expected value was not found.

#### 4. Conclusions

The swelling behaviour of the binary graft co-polymers (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm in acidic and basic medium below and above



**Figure 9.** Swelling percentage as a function of pH at 50° C for (PP-g-4VP)-g-NIPAAm with different content of NIPAAm: 32% (●), 132% (▲) and 125% (◆).

the critical pH point was determined. These binary graft co-polymers were shown to have both LCST and UCST behaviours, depending of the pH value of the medium. At low pH, behaviour towards LCST or UCST transition depended strongly on copolymer composition. Complex formation between PDMAEMA or P4VP chains and trivalent citrate groups was observed to influence UCST behaviour. Finally, increasing the pH environment decreases the LCST values for both binary graft co-polymers.

#### Acknowledgements

The authors are grateful to B. Leal, F. García and S. Ham from ICN-UNAM for technical assistance. This work was financially supported by DGAPA-UNAM (Grant No. IN200208).

#### References

1. T. Traitel, Y. Cohen and J. Kost, *Biomaterials* **21**, 679 (2000).
2. E. J. Kim, S. H. Cho and S. H. Yuk, *Biomaterials* **22**, 2495 (2001).
3. P. Wettering and W. E. Hennik, *J. Control. Rel.* **60**, 249 (1999).
4. T. G. Park and A. S. Hoffman, *J. Biomed. Mater. Res.* **24**, 21 (1990).
5. Y. Zhuang, G. Wang, H. Yang, Z. Zhu, J. Fu, W. Song and H. Zhao, *Polym. Int.* **54**, 617 (2005).
6. J. Kobayashi, A. Kikuchi, K. Sakai and T. Okano, *J. Chromatogr. A* **958**, 109 (2002).
7. G. Burillo, E. Bucio, E. Arenas and G. Lopez, *Macromol. Mater. Eng.* **292**, 214 (2007).
8. E. Bucio, G. Burillo, E. Adem and X. Coqueret, *Macromol. Mater. Eng.* **290**, 745 (2005).
9. D. E. Bergbreiter, B. L. Case, Y. S. Liu and J. W. Caraway, *Macromolecules* **30**, 6053 (1998).
10. D. Schmaljohann, J. Oswald, B. Jorgensen, M. Nitschke, D. Beyerlein and C. Werner, *Biomacromolecules* **4**, 1733 (2003).
11. M. E. Furth, A. Atala and M. E. Van Dyke, *Biomaterials* **28**, 5068 (2007).

10 H. I. Melendez-Ortiz, E. Bucio / *Designed Monomers and Polymers* 0 (2009) 1–11

12. R. M. P. da Silva, J. F. Mano and R. L. Reis, *Trends Biotechnol.* **25**, 577 (2007).
13. Y. Zhu, M. Shi, X. Wu and S. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **315**, 580 (2007).
14. A. Göpferich, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **68**, 1 (2008).
15. W. Li, W. Wu and W. Liu, *Int. J. Pharm.* **346**, 133 (2008).
16. A. M. Kisselev and E. Manias, *Fluid Phase Equilib.* **261**, 69 (2007).
17. L. H. Gan, D. G. Roshan, X. J. Loh and Y. Y. Gan, *Polymer* **42**, 65 (2001).
18. N. Gonzalez, C. Elvira and J. San Roman, *Macromolecules* **38**, 9298 (2005).
19. S. H. Cho, M. S. Jhon, S. H. Yuk and H. B. Lee, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **35**, 595 (1997).
20. A. Khan, *J. Colloid Interface Sci.* **313**, 697 (2007).
21. B. Wang, X.-D. Xu, Z.-C. Wang, S.-X. Cheng, X.-Z. Zhang and R.-X. Zhuo, *Colloid Surface B* **64**, 34 (2008).
22. Y. S. Ramírez-Fuentes, E. Bucio and G. Burillo, *Nucl. Instrum. Methods B* **265**, 183 (2007).
23. E. S. Gil and S. M. Hudson, *Prog. Polym. Sci.* **29**, 1173 (2004).
24. A. Gutowska, Y. H. Bae, J. Feijen and S. W. Kim, *J. Control. Rel.* **22**, 95 (1992).
25. A. Serres, M. Baudys and S. W. Kim, *Pharm. Res.* **13**, 196 (1996).
26. K. L. Ang, S. Venkatraman and R. V. Ramanujan, *Mater. Sci. Eng. C: Biol. Sci.* **27**, 347 (2007).
27. Y. Z. You and D. Oupick'y, *Biomacromolecules* **8**, 98 (2007).
28. Y. Z. You, K. K. Kalebaila, S. L. Brock and D. Oupick'y, *Chem. Mater.* **20**, 3354 (2008).
29. L. D. Taylor and L. D. Ceranowski, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn* **13**, 2551 (1975).
30. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen and S. W. Kim, *Macromolecules* **26**, 2496 (1993).
31. S. H. Cho, M. K. Jhon and S. H. Yuk, *Eur. Polym. J.* **35**, 1841 (1999).
32. A. Emileh, E. Vashghani-Farahani and M. Imani, *Eur. Polym. J.* **43**, 1986 (2007).
33. M. Arotcarena, B. Heise, S. Ishaya and A. Laschewsky, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3787 (2002).
34. J. Weaver, S. Armes and V. Butun, *Chem. Commun.*, 2122 (2002).
35. Y. Maeda, H. Mochiduki and I. Ikeda, *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 1330 (2004).
36. T. Ougizawa and D. J. Walsh, *Polym. J.* **25**, 1315 (1993).
37. R. A. Siegel and B. A. Firestone, *Macromolecules* **21**, 3254 (1998).
38. Y. Zhang, L. Xu, M. Yi, M. Zhai, J. Wang and H. Ha, *Eur. Polym. J.* **42**, 2959 (2006).
39. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen and S. W. Kim, *Macromolecules* **25**, 5528 (1992).
40. S. Liu, J. V. M. Weaver, Y. Tang, N. C. Billingham, S. P. Armes and K. Tribe, *Macromolecules* **35**, 6121 (2002).
41. S. B. Lee, A. J. Russell and K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules* **4**, 1386 (2003).
42. M. Vamvakaki, S. P. Billingham and S. P. Armes, *Macromolecules* **32**, 2088 (1999).
43. F. J. Xu, E. T. Kang and K. G. Neoh, *Biomaterials* **27**, 2787 (2006).
44. P. van de Wetering, J. Y. Cherng, H. Talsma, D. J. A. Crommelin and W. E. Hennink, *J. Control. Rel.* **53**, 145 (1998).
45. D. Wakebayashi, N. Nishiyama, K. Itaka, K. Miyata, Y. Yamasaki, A. Harada, H. Koyama, Y. Nagasaki and K. Kataoka, *Biomacromolecules* **5**, 2128 (2004).
46. C. Alvarez-Lorenzo, R. Barriero-Iglesias, A. Concheiro, L. Iourtchenko, L. Bromberg, M. Temchenko, S. Deshmukh and T. A. Hatton, *Langmuir* **21**, 5142 (2005).
47. B. Harnish, J. T. Robinson, Z. Pei, O. Ramström and M. Yan, *Chem. Mater.* **17**, 4092 (2005).
48. K. U. Özen, B. Elmas, Ö. Örsar, S. Senel and A. Tuncel, *React. Funct. Polym.* **68**, 623 (2007).
49. L. Ying, G. Zhai, A. Y. Winata, E. T. Kang and K. G. Neoh, *J. Colloid Interface Sci.* **265**, 396 (2003).
50. T. Ogata, T. Nagasako, Y. Umeki, S. Kurihara and T. Nonaka, *React. Funct. Polym.* **67**, 700 (2007).
51. F. A. Plamper, A. Schmalz, M. Ballauff and A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14538 (2007).



H. I. Melenez-Ortiz, E. Bucio / *Designed Monomers and Polymers 0* (2009) 1-11 11

52. S. H. Yuk, S. H. Cho and S. H. Lee, *Macromolecules* **30**, 6859 (1997).  
53. X. Jia, D. Chen and M. Jiang, *Chem. Commun.*, 1736 (2006).  
54. G. Bokias, G. Staikos and I. Iliopoulos, *Polymer* **41**, 7399 (2000).

UNCORRECTED PROOF