



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**
FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de un sistema
polimérico PVP/PAAc tipo peine,
mediante radiación ionizante para la
inmovilización de Cu^{2+} .

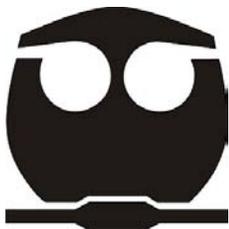
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

P R E S E N T A

R I C A R D O N E R I C A B R E R A



México, D. F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

- Presidente: Profr. Juan Manuel Navarrete Tejero
Vocal: Profra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
Secretario: Profra. Ernestina Cervera Flores
1^{er} Suplente: Profr. Marco Antonio Uresti Maldonado
2^{do} Suplente: Profr. Blas Flores Pérez

Laboratorio de Macromoléculas, Departamento de
Química de Radiaciones y Radioquímica, Institu-
to de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional
Autónoma de México.

Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
Tutora

Ricardo Neri Cabrera
Sustentante

Agradecimientos

A mis padres, Ma. Esthela Cabrera Cerón y Luis Neri Montes que siempre han estado a mi lado a lo largo de mi vida con gran dedicación, brindándome todo el apoyo incondicional, que con su ejemplo puedo saber que luchando es como se consiguen los triunfos en la vida.

A mis hermanos, José Luis, Ernesto, Luz Hortencia y Estela que siempre me han brindado su apoyo y compañía.

A Samantha Eloisa, Andrea Elizabeth que son la razón para seguir luchando en la vida, que siempre me han brindado su apoyo, han estado conmigo en todo momento, en los buenos en los malos tiempos, gracias a ti preciosa por todo este tiempo.

Agradezco a la Dra. Guillermina Burillo Amezcua por todo el apoyo brindado durante este proyecto, por la paciencia demostrada así como su sabiduría para encaminarme hacia los horizontes de la química y que comparte este logro con todos los créditos que se merece. Gracias por sus consejos y exigencias.

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por la confianza, por su amistad, más importante es el hecho de que él es una persona de admirar, así como los consejos que nunca se borrarán de mi mente.

Agradezco a la Dra. Susana Castillo por su colaboración y orientación brindada en el manejo de UV-vis.

Al Sr. Ham Lizardi por el apoyo en la elaboración de material de vidrio.

Al Fis. Francisco García y al Fis. Benjamín Leal por su apoyo en los procesos de irradiación de las muestras.

A Jacqueline Cañetas del Instituto de Física por su apoyo para la caracterización en el microscopio electrónico de barrido.

Al instituto de Ciencias Nucleares (ICN) por el apoyo brindado en la realización de este trabajo.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Macromoléculas, Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares: Javier, Angel por su gran ayuda y compañerismo, Jessica, Lorena, Héctor Ivan, Angel Ramón, Franklin, Geovanni y Luz María.

A todos mis amigos de la carrera de los que tendré grandes recuerdos, ya que siempre estuvieron ahí para mantener una amistad que perdure por muchos años: Ariel, Diana, Isao, Omar Xinastle, Mirna, Julio, Denny, Abigail, Martín, Gamero, Santín, Felipe, Luis, Ana, Mariano, Agustín, Raúl, Chimpa, Tania y a todos aquellos con los que tuve la dicha de convivir.

Por último a la Universidad Nacional Autónoma de México que es el semillero del futuro de México.

"Por mi raza hablará el espíritu"

Índice general

1. Introducción	11
2. Objetivo general	13
2.1. Objetivos específicos	13
3. Generalidades	14
3.1. Polímeros	14
3.1.1. Copolímeros	15
3.2. Copolímeros de injerto	16
3.2.1. Introducción	16
3.2.2. Técnicas de injerto	17
3.2.3. Injerto iniciado por métodos químicos	17
3.2.4. Polimerización y copolimerización por radicales libres	17
3.2.5. Polimerización y copolimerización iónica	19
3.2.6. Injertos iniciados por técnica de radiación	22
3.2.7. Injerto fotoquímico	23
3.2.8. Injerto enzimático	24
3.3. Factores que controlan el grado de injerto	24
3.3.1. Naturaleza de la cadena polimérica	24
3.3.2. Efecto del monómero	24
3.3.3. Efecto del disolvente	24
3.3.4. Efecto de la intensidad de radiación	25
3.3.5. Efecto de la dosis	25
3.4. Radiactividad	25
3.4.1. Introducción	25
3.4.2. Radiación gamma (γ)	28
3.5. Fuentes de radiación	30
3.5.1. Fuentes de radiación de isótopos radiactivos [8]	31
3.6. Unidades utilizadas en radiación	33

3.6.1. El rad	33
3.7. Dosimetría	33
3.7.1. Rendimiento radioquímico	33
3.8. Reticulación	34
3.8.1. Reticulación aleatoria	34
3.9. Sistemas poliméricos inteligentes [11, 12]	35
3.9.1. Formas físicas de los polímeros sensibles a un estímulo	36
3.9.2. Hidrogeles	36
3.9.3. Polímeros sensibles al pH [11, 12]	36
3.10. Polímeros tipo peine [13] (Comb-type Polymers)	38
3.11. Propiedades del ácido acrílico y 4-vinilpiridina	39
3.11.1. Ácido acrílico (AAc) [14, 15, 16]	39
3.11.2. 4-vinilpiridina [14, 15, 17]	39
3.12. Técnicas de caracterización[18]	40
3.12.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)[19, 20]	40
3.12.2. Espectroscopía de infrarrojo [21, 22]	41
3.13. Microscopía electrónica de barrido (SEM)[23, 24]	41
3.14. Inmovilización de metales[25]	42
4. Desarrollo experimental	43
4.1. Materiales	43
4.1.1. Ácido acrílico (AAc)	43
4.1.2. 4-vinilpiridina (4VP)	44
4.2. Preparación del gel de poliácido acrílico (PAAc) mediante el método de irradiación directa	45
4.3. Mecanismo de polimerización del gel de PAAc	46
4.3.1. Representación de entrecruzamiento del gel de PAAc	46
4.4. Injerto de 4-vinilpiridina (4VP) en el gel de poliácido acrílico (PAAc)	49
4.5. Mecanismo de reacción de Injerto de 4-vinilpiridina (4VP) en el gel de poliácido acrílico (PAAc)	51
4.6. Determinación del hinchamiento límite del gel de PAAc	52
4.7. Determinación de pH crítico del gel de PAAc	53
4.8. Determinación de la reversibilidad de la transición de acuerdo con el cambio del pH en el gel de PAAc	54
4.9. Determinación del hinchamiento límite del injerto tipo peine (PAAc _{gel} -g-4VP)	55
4.10. Determinación del pH crítico de los injertos tipo peine (PAAc _{gel} -g-4VP)	55
4.11. Determinación de la reversibilidad al pH de los injertos tipo peine (PAAc _{gel} -g-4VP)	56

4.12. Caracterización de los hidrogeles tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP así como de la matriz de PAAc, por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	56
4.13. Caracterización a través de la Espectroscopía de Infrarrojo de los hidrogeles tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP	57
4.14. Inmovilización de iones metálicos de Cu ⁺²	57
5. Resultados	59
5.1. Hinchamiento límite del gel de PAAc en agua	59
5.2. Hinchamiento límite del gel de PAAc a diferentes tamaños de muestras	60
5.3. pH crítico del gel de PAAc	61
5.4. Hinchamiento límite en dos diferentes soluciones amortiguadoras	61
5.5. Reversibilidad al pH del gel de PAAc	62
5.6. Análisis en la determinación de las variables óptimas de injerto de 4-vinilpiridina (4VP) sobre la matriz de gel de PAAc, con diferente relación de 4VP/H ₂ O	63
5.7. Injertos de 4-vinilpiridina con dos diferentes disolventes (H ₂ O y tolueno) en la matriz de gel de PAAc	64
5.8. Hinchamiento límite del injerto de 4VP sobre la matriz de gel de PAAc	66
5.9. pH crítico del gel tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP, con diferentes intensidades	67
5.10. Reversibilidad al pH del gel tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP	69
5.11. Calorimetría diferencial de barrido de los hidrogeles tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP	70
5.12. Análisis termogravimétrico	72
5.13. Espectroscopía de infrarrojo de la matriz de PAAc, 4-vinilpiridina y del hidrogel tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP	73
5.14. Microscopía electrónica de barrido de la matriz de PAAc y del hidrogel tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP	75
5.15. Inmovilización de Cu ²⁺ en el sistema polimérico tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP	76
6. Conclusiones	80
Bibliografía	82

Índice de figuras

3.1. Tipos de polímeros	15
3.2. Tipos de copolímeros	16
3.3. Iniciación y propagación de la polimerización por radicales libres	18
3.4. Terminación de la polimerización por radicales libres	19
3.5. Ejemplo de polimerización aniónica.	20
3.6. Ejemplo de polimerización catiónica.	21
3.7. Tipos de injerto por radiación.	23
3.8. Espectro electromagnético	27
3.9. Capacidad de penetración de los rayos α , β y γ en la materia . .	28
3.10. Decaimiento del Cobalto 60	31
3.11. Irradiador Gammabeam 651-PT	32
3.12. Representación esquemática del efecto del pH en un hidrogel . .	37
3.13. Estructuras químicas: a) ácido acrílico (AAc), b) 4-vinilpiridina (4VP)	40
4.1. Esquema del sistema de destilación a presión reducida	44
4.2. Mecanismo de formación de radicales, de iniciación y propa- gación de la polimerización de AAc	47
4.3. Mecanismo de terminación de la polimerización de AAc	48
4.4. Combinación de dos macroradicales	49
4.5. Reacción de injerto de la 4VP en el gel de PAAc	52
4.6. Reacción de injerto de la 4VP en el gel de PAAc	53
5.1. Hinchamiento límite del hidrogel de poli(ácido acrílico) en agua a 25°C	59
5.2. Hinchamiento límite de PAAc a diferentes longitudes: Δ	60
5.3. Determinación del pH crítico en el hidrogel de PAAc	61
5.4. Determinación del hinchamiento límite de geles de PAAc en dife- rentes medios, \diamond medio ácido (pH=2.1) y \square medio básico (pH=9.2)	62

5.5. Reversibilidad del pH en el gel de PAAc	63
5.6. Pruebas de injerto de 4VP sobre la matriz de PAAc, con diferente relación de %vol. del monómero 4VP/H ₂ O; ◆ 60/40; ★ 50/50; ■ 70/30 y ▲ 80/20	64
5.7. Injerto de 4VP con los disolventes (◆)agua y (▲)tolueno, en la matriz de gel de PAAc, con una intensidad de dosis de 7.3 kGy/h	65
5.8. Injerto de 4VP con los disolventes (■)agua y (◆)tolueno en la matriz de gel de PAAc, con una intensidad de dosis de 11.3 kGy/h	65
5.9. Hinchamiento limite del gel tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP con una intensidad de dosis de 7.3kGy/h con un % de injerto de 20%(◆) y 53%(■)	66
5.10. Hinchamiento limite del gel tipo peine PAAc-g-4VP con una in- tensidad de dosis de 11.3 kGy/h, con un % de injerto de 18%(▲) y 22%(◆)	67
5.11. pH crítico del gel tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP con 20(■) y 53(◆) % de injerto	68
5.12. Reversibilidad al pH del gel tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP a pH de 2.1 y de 8.0	69
5.13. Termograma de DSC para PAAc	70
5.14. Termograma de DSC para hidrogel tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP con 25% de injerto irradiado a 15kGy	71
5.15. Termograma de DSC para hidrogel tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP con 20% de injerto, irradiado a 5kGy	72
5.16. TGA para PAAc, PAAc _{gel} -g-4VP con 53 y 70% de injerto	73
5.17. Espectro de infrarrojo de los polímeros de AAc, 4VP y del hidro- gel tipo peine PAAc _{gel} -g-4VP	74
5.18. Vista transversal con diferentes aumentos: 3,500, 5,000 y 10,000 de la microscopía electrónica de barrido del gel de PAAc con 94% de reticulación	77
5.19. Vista transversal con diferentes aumentos: 1,000, 2,000 y 3,500 de la microscopía electrónica de barrido del gel de PAAc _{gel} -g- 4VP con 25% de injerto	78
5.20. Curva de calibración de Cu ²⁺	79

Índice de cuadros

3.1. Clasificación de estímulos.	35
3.2. Grupos sensibles a los cambios de pH.	38
5.1. Asignación de las bandas más representativas del infrarrojo de Poliácido acrílico (PAAc).	75
5.2. Asignación de las bandas más representativas del infrarrojo de 4-vinilpiridina (4VP).	75
5.3. Asignación de las bandas más representativas del infrarrojo del injerto PAAc _{gel} -g-4VP tipo peine.	76

Capítulo 1

Introducción

En años recientes se ha incrementado en forma exponencial el estudio de los polímeros sensibles, también llamados "polímeros inteligentes", que responden a estímulos externos con grandes cambios en sus propiedades, principalmente a pequeños cambios en temperatura, pH, campos magnéticos o eléctricos. La importancia de estos polímeros es su gran número de aplicaciones en medicina, biotecnología e inmovilización de metales [1].

Estos polímeros inteligentes se han estudiado y utilizado en forma de polímeros, copolímeros, injertos e hidrogeles, siendo estos últimos los más importantes [2, 3]. El estudio de los hidrogeles inteligentes continúa debido a que se deben encontrar sistemas poliméricos con mejores propiedades mecánicas cuya velocidad de respuesta al estímulo sea más rápida para poder ser aplicado con mayor eficiencia en sensores, catalizadores, separación de biocompuestos (anticuerpos, enzimas, etc), liberación de fármacos e inmovilización de metales [4, 5].

Existe gran interés por la potencialidad de los materiales poliméricos para recuperar iones metálicos presentes en soluciones acuosas hasta llegar a reducir o eliminar la presencia de estos ya que son nocivos para el medio ambiente. Las propiedades complejantes de una función ligante están determinadas por una variedad de características estructurales del entorno del soporte polimérico como son la naturaleza química de la cadena principal, naturaleza del agente entrecruzador, grado de entrecruzamiento, separación de la función ligante de la cadena principal y además deben poseer una estructura que permita la adecuada difusión del (los) ión(es) hacia el sitio de cambio o coordinación, fenómeno que depende de la extensión del grado de hinchamiento,

solvatación, del tamaño del poro efectivo, del volumen del poro y de la estabilidad química. Los iones metálicos más estudiados por su impacto en el medio ambiente son, entre otros: Cu(II), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(II) [2].

Se han realizado estudios en esta área, particularmente en la síntesis y propiedades de estos polímeros que contienen grupos o átomos ligandos y grupos coordinantes. En general hay dos aspectos que deben cumplir estos polímeros:

- a) Suficiente capacidad solubilizante de los polímeros
- b) Tener gran número de grupos funcionales en el agente complejante, para lograr una alta capacidad de absorber el ión metálico.

La solubilidad en agua es consecuencia de grupos hidrofílicos, tales como: amino, hidroxilos, piridinas, ácidos carboxílicos, amida, ácido fosfónico y ácido sulfónico, que son los más estudiados. Estos polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros, estos últimos otorgan la versatilidad de variar las propiedades químicas y físicas de los polímeros como también variar la eficiencia y/o selectividad de la retención de iones metálicos.

Las últimas tres décadas han sido testigo del surgimiento de la radiación ionizante como una poderosa fuente de energía para las aplicaciones en procesos químicos. El hecho de que la radiación puede iniciar reacciones químicas o destruir microorganismos ha llevado al uso de la radiación a gran escala para varios procesos industriales.

Los procesos en que se usa radiación ionizante tiene muchas ventajas sobre otros métodos convencionales. Para procesos de iniciación en síntesis polimérica, con la radiación no se necesitan catalizadores o aditivos para iniciar la reacción difiriendo de la iniciación química. Generalmente con la técnica de radiación, la absorción de energía por parte de un polímero inicia el proceso de radicales libres. Como no se necesita catalizadores o aditivos, la pureza de los polímeros procesados se mantiene.

En este trabajo se estudió la formación de un nuevo sistema, mediante la síntesis como matriz del hidrogel de poliácido acrílico(PAAc) que es sensible al pH, y el injerto subsecuente del monómero 4-vinilpiridina (4VP), mediante radiación ionizante.

Capítulo 2

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un nuevo sistema polimérico 4VP/PAAc tipo peine, mediante radiación ionizante, para la inmovilización de Cu^{2+} , el cual tenga mejores propiedades mecánicas que el gel de PAAc, y una respuesta al pH mas rápida.

2.1. Objetivos específicos

Obtener nuevos materiales poliméricos para la inmovilización de metales.

Establecer las condiciones a las cuales se lleva a cabo un injerto adecuado del monómero 4-vinilpiridina.

Caracterizar tanto la matriz polimérica de PAAc, como el injerto PAAc-4VP, a través de las siguientes técnicas: Hinchamiento límite, pH crítico, efecto de sensibilidad al pH, calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo.

Capítulo 3

Generalidades

3.1. Polímeros

Los polímeros se consideran macromoléculas construidas por la unión de un número grande de moléculas más pequeñas. Estas moléculas, que se combinan entre sí covalentemente para formar las moléculas del polímero, se denominan monómeros, y el proceso químico mediante el cual estos monómeros se unen se denomina polimerización.

Los polímeros se pueden clasificar como lineales, ramificados y redes (Fig. 3.1). Un polímero lineal no tiene ramificaciones, solamente los grupos pendientes asociados al monómero. Los copolímeros de injerto, por otro lado son polímeros ramificados, sin embargo los polímeros ramificados no son necesariamente copolímeros de injerto. Las redes son polímeros en los que las cadenas principales están unidas por cadenas poliméricas o moléculas entrecruzadas.

Por sus propiedades físicas, se hablan de tres tipos de polímeros: elásticos, termoplásticos y termoestables. Los elásticos y termoplásticos están constituidos por moléculas que forman largas cadenas con poco entrecruzamiento entre sí, cuando se calientan, se ablandan sin descomposición y entonces pueden ser moldeados. Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, los cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales duros, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los solventes más usuales.

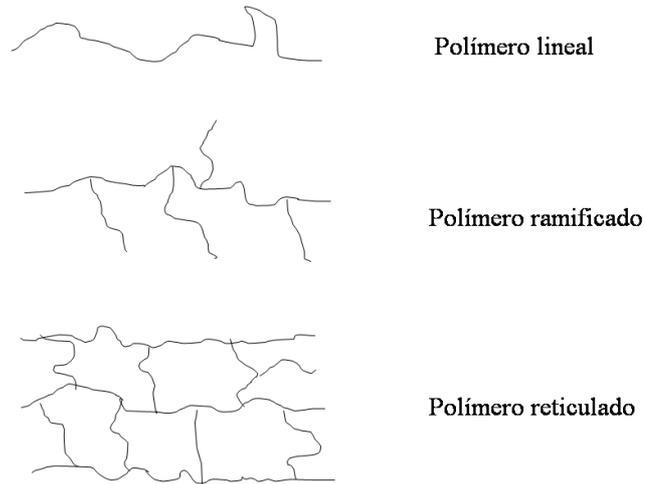


Figura 3.1: Tipos de polímeros

3.1.1. Copolímeros

La copolimerización consiste en la formación de macromoléculas a partir de dos o más monómeros de estructura química diferente. Lo que conduce a la obtención de una extensa gama de productos cuya naturaleza depende de los monómeros, de sus concentraciones relativas, y de la distribución, es decir, la forma en la que se unan los monómeros durante el proceso de polimerización. La polimerización es el método ideal para obtener polímeros que presenten determinadas características físicas útiles para aplicaciones específicas.

Un polímero preparado con un solo monómero es llamado *homopolímero*. Si dos monómeros son empleados, el producto es un *copolímero*. A los copolímeros en los que las unidades monoméricas están distribuidas aleatoriamente se les llama *copolímeros al azar*.

En orden alternado se llaman *copolímero alternado* y ordenados en bloques se les llama *copolímero en bloque*.

Un *copolímero de injerto* consiste de una cadena principal de un polímero ramificado con otro (Fig. 3.2).

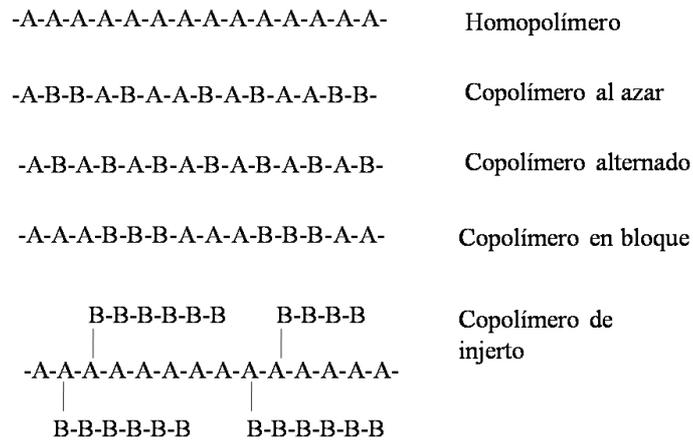


Figura 3.2: Tipos de copolímeros

La diferencia principal entre los copolímeros de bloque y los de injerto, es la posición de la cadena injertada por lo que mucha información obtenida en la copolimerización de bloque puede ser aplicada a los copolímeros de injerto.

Recientemente ha cobrado gran importancia el obtener copolímeros de injerto en donde se tenga una matriz polimérica transparente, hidrófoba y con buenas propiedades mecánicas, injertadas con un monómero funcional hidrofílico para posteriormente utilizar esta matriz e inmovilizar compuestos como cristales líquidos compuesto con determinados cromóforos o bien compuestos para óptica no lineal, entre otros.

3.2. Copolímeros de injerto

3.2.1. Introducción

En la actualidad existe la tendencia mundial de reemplazar gradualmente los materiales naturales con aquellos que sean sintéticos o naturales modificados. En esta era del plástico, es esencial poder modificar las propiedades

de éstos, para lograr aplicaciones específicas mediante procesos tales como el mezclado y el injerto.

La mezcla física de dos (o más) polímeros se realiza para obtener mejores polímeros con ciertas propiedades. El injerto es un método en el cual los monómeros se unen mediante enlaces covalentes en una cadena polimérica.

3.2.2. Técnicas de injerto

Se han realizado muchas técnicas de injerto para copolimerizar diferentes tipos de monómeros sobre cadenas poliméricas. Estas técnicas son: químicas, por radiación ionizante, fotoquímicas, inducidas con plasma e injerto enzimático.

3.2.3. Injerto iniciado por métodos químicos

El injerto puede proceder a través de dos formas: iónico y radicales libres. En los procesos químicos, la función del iniciador es muy importante para determinar el mecanismo de injerto. Además del mecanismo general de radicales libres, el injerto en disolución y la polimerización radical por transferencia de átomos, son también técnicas interesantes para llevar a cabo el injerto.

Las polimerizaciones por crecimiento de cadena requieren la presencia de una molécula iniciador que se une a una molécula de monómero para comenzar la polimerización. Las especies iniciadores pueden ser un radical, anión o catión. Las polimerizaciones radicalarias, aniónicas y catiónicas por crecimiento de cadena se llevan a cabo por tres pasos común: iniciación, propagación y terminación. La polimerización de un monómero en particular puede ocurrir por uno o más mecanismos dependiendo, en parte, de la naturaleza de los grupos sustituyentes.

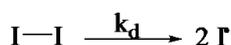
3.2.4. Polimerización y copolimerización por radicales libres

Una polimerización por radicales libres tiene tres pasos principales:

Iniciación. El paso de iniciación en la polimerización radicalaria consiste de dos pasos, una disociación del iniciador para formar dos especies radi-

calarias, seguido por la adición de una molécula de monómero al radical del iniciador (paso de asociación) (Fig. 3.3 a y b) Dos de los iniciadores de radicales libres más utilizados y que tienen una alta eficiencia en reacciones de injerto son el peróxido de benzoilo (BPO) y el azoisobutironitrilo (AIBN).

Propagación. En el siguiente paso, llado propagación, unidades de monómero son adicionadas al monómero ya iniciado que presenta un radical. Monómeros adicionales son adicionados secuencialmente durante los pasos de propagación posteriores (Fig. 3.3 c y d).



a) Paso de disociación en la iniciación en la polimerización radicalaria.



b) Paso de asociación en la iniciación en la polimerización radicalaria.



c) Paso de propagación en la polimerización radicalaria.



d) Crecimiento de la cadena en la polimerización radicalaria.



Figura 3.3: Iniciación y propagación de la polimerización por radicales libres

Terminación. La propagación continuará hasta que ocurra algún proceso de terminación. Un mecanismo de terminación puede ocurrir cuando en dos cadenas radicalarias de grados de polimerización arbitrarios x y y se encuentran sus radicales libres finales. Este tipo de terminación ocurre por combinación, dando una sola cadena de grado de polimerización x + y, por la formación de un enlace covalente entre las dos cadenas radicalarias combinadas (Fig. 3.3 e y f).

La terminación también puede ocurrir por una reacción de desproporción para obtener dos cadenas terminadas. En este caso, una de las cadenas termi-

nadas tendrá una insaturación, mientras que la otra cadena terminada estará en su parte final totalmente saturada.

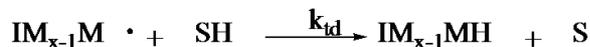
En adición a las terminaciones antes mencionadas, otro tipo de mecanismo de terminación es por transferencia de cadena, abstrayendo un hidrógeno de un iniciador, monómero, polímero o molécula de solvente (Fig. 3.4 g).

En la polimerización vía radicales libres el paso de propagación es muy rápido y por lo tanto se forman moléculas de muy alto peso molecular en menos de un segundo.

e) Terminación por combinación en la polimerización radicalaria.



f) Terminación por desproporción en la polimerización radicalaria.



g) Terminación por transferencia a la cadena en la polimerización radicalaria.

Figura 3.4: Terminación de la polimerización por radicales libres

3.2.5. Polimerización y copolimerización iónica

Las polimerizaciones iónicas siguen los mismos pasos básicos que la polimerización radicalaria (iniciación, propagación y terminación); sin embargo hay algunas diferencias importantes. Un carbanión o un carbacatión puede ser formado en el paso de iniciación. La polimerización de un monómero vinílico con un grupo electroattractor se llevará a cabo por un mecanismo aniónico, mientras que los monómeros con un grupo electrodonador polimerizarán por un

mecanismo catiónico.

Polimerización aniónica. El iniciador en una polimerización aniónica puede ser un nucleófilo muy fuerte. Durante el proceso de iniciación, la adición del nucleófilo al doble enlace del monómero vinílico producirá un carbanión asociado con el catión (contranión). La cadena se propaga al adicionarse monómeros adicionales entre el carbanión y el contranión.

Si los reactivos iniciales están puros y si el reactor donde se lleva a cabo la polimerización es purgado de todo el oxígeno y las trazas de agua, la propagación puede llevarse a cabo indefinidamente o hasta que todo el monómero es consumido. Por ésta razón, la polimerización aniónica es llamada polimerización viviente. La terminación ocurre por la adición deliberada de oxígeno, dióxido de carbono, metanol o agua (Fig. 3.5).

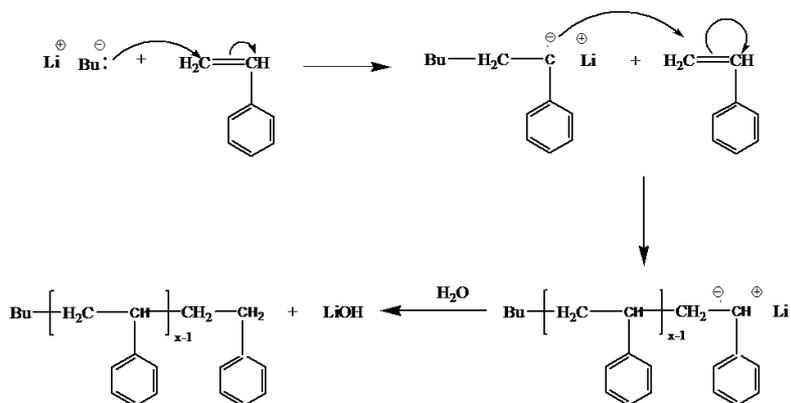


Figura 3.5: Ejemplo de polimerización aniónica.

Polimerización catiónica. A diferencia de las polimerizaciones de radicales libres y aniónicas, las iniciaciones en las polimerizaciones catiónicas emplean un catalizador que es regenerado al finalizar la polimerización y no se queda unido a la cadena polimérica finalizada. Cualquier ácido de Lewis fuerte

puede ser usado como catalizador. En algunos casos, por ejemplo cuando se utiliza BF_3 , es necesario un co-catalizador que puede ser agua como fuente de protones. La adición del electrófilo en el doble enlace forma un ión carbonio que está asociado con una especie cargada negativamente. El ión carbonio entonces, puede adicionarse a el doble enlace de otra molécula de monómero durante la propagación. La terminación en éste tipo de polimerización usualmente ocurre por transferencia de cadena a un monómero, polímero, solvente o contraión (Fig. 3.6).

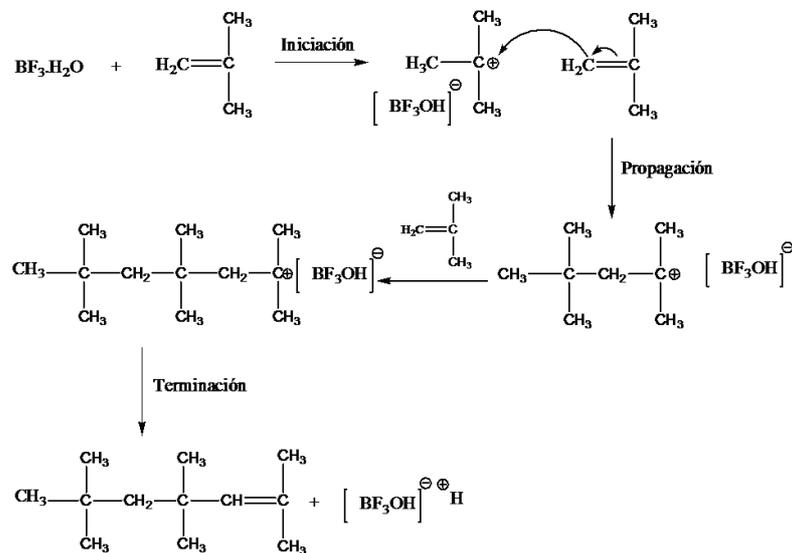


Figura 3.6: Ejemplo de polimerización catiónica.

Injertos a través de polimerización viviente. Un polímero viviente es el que conserva la posibilidad de propagación por un tiempo prolongado y el crecimiento permite un tamaño grande de la macromolécula mientras el grado de terminación o transferencia de cadena es insignificante.

Las polimerizaciones por radicales libres combinan características de las polimerizaciones convencionales de radicales libres e iónicas.

Las polimerizaciones por radicales libres convencionales requieren de una continua iniciación, con una terminación de los radicales de la cadena en crecimiento por reacciones de combinación o desproporción, dando como resulta-

do polímeros sin reactividad (muertos) con varios grados de polimerización y una amplia distribución de pesos moleculares. Con la polimerización viviente se obtienen pesos moleculares regulados y bajas polidespersidades [7].

La polimerización viviente por radicales libres ha sido ampliamente investigada usando diferentes iniciadores, llamados inferenciadores (palabra derivada de agente terminador iniciador-transferencia).

3.2.6. Injertos iniciados por técnica de radiación

Injerto por radicales libres.

Al irradiar macromoléculas se producen fisiones homolíticas y entonces se forman radicales en el polímero. En las técnicas de irradiación la presencia de un iniciador no es necesaria. El medio es muy importante en este caso, por ejemplo si se lleva a cabo en presencia de aire, pueden formarse peróxidos en el polímero. El tiempo de vida de los radicales libres depende de la naturaleza de la matriz polimérica. Existen tres métodos para injertar usando radiación: preirradiación, preirradiación oxidativa y método de irradiación directo. En la técnica de preirradiación, la matriz polimérica es irradiada al vacío o en presencia de un gas inerte para formar radicales libres. Al polímero irradiado se le adiciona el monómero, en estado líquido, vapor o como una solución en un disolvente adecuado para obtener el injerto. En el método de preirradiación oxidativa la matriz polimérica se somete a radiación de alta energía en presencia de oxígeno o aire para formar hidroperóxidos y alquilperóxidos, dependiendo de la naturaleza de la matriz polimérica y las condiciones de irradiación. Los productos tipo peróxido estables son tratados con el monómero a altas temperaturas para descomponer los grupos peróxido e hidroperóxido a radicales peroxi, los cuales iniciarán el injerto. La ventaja de ésta técnica es que los productos peroxi intermediarios pueden ser almacenados por largos periodos de tiempo antes de llevar a cabo el injerto. En el método directo de injerto, la matriz polimérica y el monómero son irradiados al mismo tiempo en un mismo recipiente formando los radicales libres. Dado que los monómeros no se exponen a la radiación en los métodos de preirradiación, se tiene la ventaja de tener una baja formación de homopolímero mientras que en el método directo se favorece la formación de homopolímero. Sin embargo una desventaja del método de preirradiación, es la ruptura de las cadenas de la matriz polimérica debido a la irradiación directa, lo cual puede llevar a la formación de copolímero en bloque (Fig. 3.7).

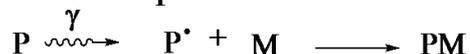
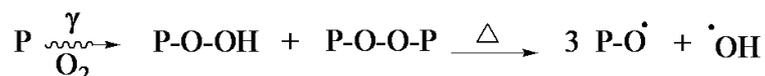
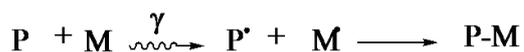
Método de preirradiación**Método de preirradiación oxidativa****Método directo**

Figura 3.7: Tipos de injerto por radiación.

Injerto iónico: el injerto vía radiación puede proceder también de un modo iónico, con iones formados a través de la irradiación de alta energía. El injerto iónico puede ser de dos tipos: catiónico o aniónico. El polímero es irradiado para formar iones poliméricos, y después es puesto a reaccionar con el monómero para formar el copolímero de injerto. La principal ventaja del injerto iónico es la alta velocidad de reacción. Así, a bajas dosis de irradiación son suficientes para obtener injertos considerables.

3.2.7. Injerto fotoquímico

Cuando un cromóforo en una macromolécula absorbe luz, cambia a un estado excitado, la cual se puede disociar en radicales libres reactivos, en donde se inicia el proceso de injerto. Si la absorción de luz no conduce a la formación de radicales libres a través de la ruptura de enlaces, este proceso puede llevarse a cabo mediante la adición de un agente fotosensible, lo cual significa que el injerto fotoquímico puede hacerse de dos maneras: con un agente fotosensible o sin él.

3.2.8. Injerto enzimático

Es relativamente nuevo, el principio implicado es que una enzima inicia la reacción de injerto químico electroquímico.

3.3. Factores que controlan el grado de injerto

3.3.1. Naturaleza de la cadena polimérica

El injerto involucra la parte covalente del monómero de una estructura polimérica preformada, por lo que la naturaleza de la cadena polimérica y sus propiedades físicas, químicas y de composición, juegan un papel muy importante en el proceso.

3.3.2. Efecto del monómero

La reactividad del monómero es también importante en el proceso de injerto. La reactividad del monómero depende de varios factores como son naturaleza polar y estérica, capacidad de hinchamiento de la cadena polimérica en presencia del(os) monómero(s) y concentración del(os) monómero(s).

3.3.3. Efecto del disolvente

En el mecanismo de injerto, el disolvente es el medio por el cual el monómero es transportado a la vecindad de la cadena polimérica. La elección del disolvente depende de la solubilidad del monómero en el disolvente, de las propiedades de hinchamiento de la estructura polimérica en el cual se va a injertar. La miscibilidad de los disolventes en caso de que sea más de uno y de la generación de radicales libres en presencia del disolventes.

En general, la solubilidad del monómero depende de la naturaleza del disolvente y del polímero, ya que la difusión del monómero en el disolvente controla el crecimiento de la cadena y la terminación de la cadena en las estructuras internas del polímero.

La generación de radicales libres en el disolvente es importante además de la formación de radicales libres en la base polimérica y en el monómero.

3.3.4. Efecto de la intensidad de radiación

A altas intensidades (razones de dosis) la polimerización vía radicales libres decrece debido a la recombinación de los radicales producidos.

3.3.5. Efecto de la dosis

A altas dosis de radiación la velocidad de polimerización se incrementa debido a un proceso de auto aceleración, lo cual depende de la naturaleza del monómero y de la intensidad de radiación. La auto aceleración es causada por un incremento de viscosidad en el sistema y puede ocasionar un posible incremento de la velocidad de terminación del proceso de polimerización pero no afecta la velocidad de propagación de la cadena (efecto gel, es decir el monómero pasa de un estado líquido a un estado viscoso). La auto aceleración también se debe a la formación de nuevos radicales no sólo en el monómero sino además en el polímero de formación.

3.4. Radiactividad

3.4.1. Introducción

Al hablar de radiactividad hay que remontarnos al año 500 A.C., Demócrito consideraba que la materia se componía de partículas invisibles llamadas átomos; pero el inicio real de la teoría atómica no tuvo lugar sino hasta finales del siglo XIX.

J.J Thomson, en 1897 al estudiar la naturaleza de los rayos catódicos, descubrió el electron y elaboró una nuevo modelo atómico. Con estos estudios Thomson llegó a la conclusión de que esos rayos estaban constituidos por algo universal; así se descubrió la primera partícula atómica, el electrón.

Roentgen, en 1895, observó unas radiaciones en el tubo de rayos catódicos que se originaba en la pared opuesta del cátodo, se propagaban en línea recta, producían fluorescencia en una pantalla de platino y cianuro de bario situada a cierta distancia del tubo, atravesaba distintos espesores de sustancias opacas, ennegrecían placas fotográficas y podían ionizar. Intentó estudiar la naturaleza de éstas radiaciones, pero no pudo explicarlas, por lo que se le

donominó rayos X.

Becquerel, en 1896 encontró que algunos compuestos de uranio emitían radiaciones parecidas a los rayos x, pensó que estas sustancias emitían radiaciones cuando eran expuestas a la luz ultravioleta pero después comprobó que no sólo en estas circunstancias emitían radiaciones, sino que en la oscuridad también lo hacían incluso con más intensidad.

Los esposos Curie comprobaron más tarde que no solo los compuestos de uranio emitían radiaciones sino que también compuestos como el torio, radio, o polonio lo hacían con mayor intensidad. A ésta capacidad que poseían algunas sustancias se le llamo radiactividad.

En 1889, el Químico frances André Louis Debierne descubrió otro elemento radiactivo: el actinio. Ese mismo año Ernest Rutherford comenzó a investigar la naturaleza de los rayos emitidos por el uranio; encontro dos tipos de rayos, a los que llamo rayos alfa y rayos beta. Pronto se dio cuenta que el uranio, al emitir estos rayos, se transformaba en otro elemento.

Paul Villard descubrió en 1900, los rayos gamma, un tercer tipo de rayos que emiten los materiales radiactivos y que es semejante a los rayos x. De acuerdo con la descripción del átomo nuclear, Rutherford atribuyó el fenómeno de la radiactividad a reacciones que se efectúan en los núcleos de los átomos.

La radiactividad o radioactividad ^[8] es un fenómeno físico natural, por el cual algunos cuerpos o elementos químicos llamados radiactivos, emiten radiaciones que tienen la propiedad de imprimir placas fotográficas, ionizar gases, producir fluorescencia, atravesar cuerpos opacos a la luz ordinaria, etc. Debido a esa capacidad se las suele denominar radiaciones ionizantes (en contraste con las no ionizantes). Las radiaciones emitidas pueden ser electromagnéticas en forma de rayos x o rayos gamma, o bien partículas, como pueden ser núcleos de helio, electrones o positrones, protones u otras.

La radiactividad ^[9] es una propiedad de los isótopos que son "*inestables*" que se mantienen en un estado excitado en sus capas electrónicas o nucleares, con lo que para alcanzar su estado fundamental deben perder energía. Lo hacen en emisiones electromagnéticas o en emisiones de partículas con una determinada energía cinética. Esto se produce variando la energía de sus electrones (emitiendo rayos x), variando el isótopo (al emitir desde el núcleo electrones, positrones, neutrones, protones o partículas más pesadas), y en

varios pasos sucesivos, con lo que un isótopo pesado puede terminar convirtiéndose en uno mucho más ligero, como el uranio que con el transcurrir de los siglos acaba convirtiéndose en plomo.

La radiactividad puede ser:

Natural: manifestada por los isótopos que se encuentran en la naturaleza.

Artificial o inducida: manifestada por los radioisótopos producidos en transformaciones artificiales.

Otra forma de clasificar la radiación es mediante el uso del espectro electromagnético que se divide según su frecuencia y energía de radiación ionizante y radiación no ionizante. Como la energía de la radiación electromagnética es función solamente de la frecuencia, a bajas frecuencias la radiación apenas puede interactuar con la materia y su aporte es meramente calorífico (Fig. 3.8).

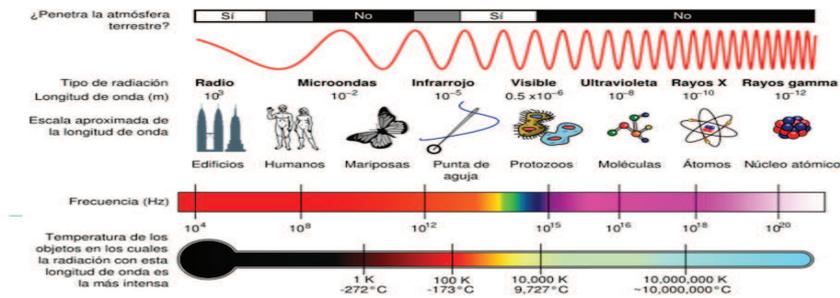


Figura 3.8: Espectro electromagnético

Radiación ionizante:

A partir de la frecuencia correspondiente a la radiación ultravioleta, los fotones adquieren la capacidad de alterar directamente la molécula y arrastrar electrones. Con dicha energía la radiación adquiere gran poder de penetración, pero a costa de alterar la materia que atraviesa ionizándola, es decir, rompiendo o alterando parte de las moléculas que atraviesan modificando su estructura. La radiación correspondiente a esta zona va desde la radiación ultravioleta de origen solar, pasando por los rayos x usados en la medicina hasta los rayos gamma producto de procesos radiactivos.

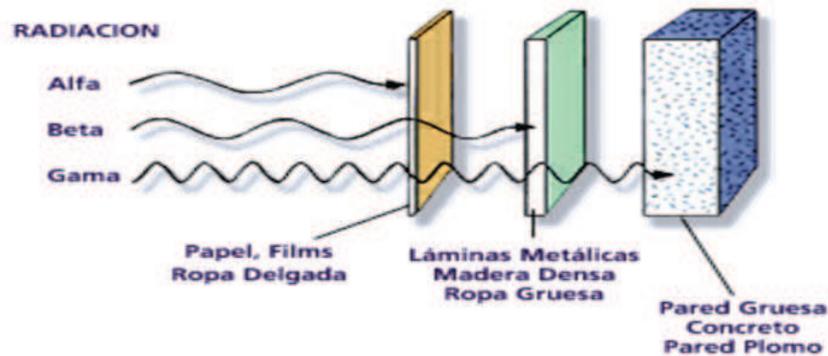


Figura 3.9: Capacidad de penetración de los rayos α , β y γ en la materia

3.4.2. Radiación gamma (γ)

Debido a las altas energías que poseen los rayos gamma éstos constituyen un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa o beta. Dada su alta energía puede causar graves daños al núcleo de las células, por lo que son usados para la esterilizar equipo médico y alimentos.

La energía de este tipo de radiación se mide en Megaelectronvoltios (MeV). Un MeV corresponde a fotones gamma de longitudes de ondas inferiores a 10^{-11} m o frecuencias superiores a 10^{19} Hz.

A diferencia de los electrones y otra partículas cargadas, las cuales pierden energía gradualmente a través de varios eventos de transferencia de energía, los fotones γ tienden a perder la mayor parte de su energía a través de interacciones simples.

En terminos de ionización, la radiación γ interactúa con la materia a través de tres procesos importantes: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares.

1.- Efecto fotoeléctrico.

El fotón interacciona con el absorberdor como un paquete de energía que es completamente absorbido. Este efecto tiene lugar cuando se trata de radia-

ciones electromagnéticas de baja energía. Como resultado de la energía absorbida un electrón, llamado fotoelectrón, es lanzado fuera del átomo desde una órbita exterior al núcleo con una energía cuyo valor es dado por la relación:

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_{ea}$$

Donde:

E_{e^-} = Energía del fotoelectrón.

E_{γ} = Energía del rayo γ absorbido.

E_{ea} = Energía de amarre del electrón lanzado.

El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando producción de pares iónicos. La vacante orbital es ocupado por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, o sea de niveles de energía superiores, emitiéndose un rayo x con una energía específica, igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones a ambos niveles. En vez del rayo x, esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía, mismo que es lanzado del átomo y se conoce como electrón Auger.

2.- Efecto Compton.

Cuando un rayo γ tiene una mayor energía que en el caso previo, no es absorbido completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, con mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a quienes comunicarles su energía. La energía del rayo dispersado se obtiene por la relación:

$$E_{g_2} = E_{g_1} - E_{ea}$$

Donde:

E_{g_2} = Energía del rayo dispersado.

E_{g_1} = Energía del rayo incidente.

E_{ea} = Energía de amarre del electrón lanzado.

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por el efecto fotoeléctrico.

3.- Producción de pares.

Cuando la energía del rayo γ incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa y produce 2 partículas β , una negativa y otra

positiva. Como 2 masas de electrón son producidas, es necesaria al menos una energía equivalente a ella ($2 \times 0.51 = 1.02 \text{ MeV}$). Si la energía del rayo γ inicial es mayor que este valor del umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose hasta 2 rayos γ de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación, por lo que el proceso de aniquilación puede ser considerado hasta cierto punto como el inverso de la producción de pares.

De este modo, el efecto fotoeléctrico es el predominante de rayos γ con energías menores a 60keV cuando atraviesan aluminio y menores de 600 keV si plomo es el medio de absorción. El efecto Compton predomina para energías de rayos γ entre 60keV y 1.5 MeV en aluminio, entre 600 keV y 5MeV en plomo. La producción de pares es el principal mecanismo de interacción para energías mayores al límite donde se produce principalmente el efecto Compton.

3.5. Fuentes de radiación

Las radiaciones ionizantes de alta energía son usadas para iniciar reacciones químicas incluidas las de radioisótopos naturales y artificiales, rayos x, partículas cargadas aceleradas, etc. De todas éstas, la radiación gamma y los electrones acelerados son las más empleadas en la química de radiaciones.

Las fuentes de radiación de alta energía se pueden dividir en 3 grupos:

1) Las que emplean isótopos radiactivos naturales o artificiales:

Encontramos fuentes clásicas de radiación, radio y radón, e isótopos artificiales tales como cobalto 60, cesio 137, estroncio 90.

2) Las que utilizan partículas aceleradas:

Incluye generadores de rayos X, varios tipos de aceleradores de electrones, tales como el de Van de Graaf y el ciclotrón utilizado para generar haces de iones positivos acelerados.

3) Los reactores nucleares:

Los reactores nucleares han sido usados como fuentes de radiación, generalmente de radiación de neutrones, aunque también pueden actuar como fuentes de radiación mixta (α , β , γ y neutrones). Las fuentes de rayos gamma de Co^{60} y aceleradores de electrones son actualmente las fuentes de radiación más utilizadas para aplicaciones comerciales.

3.5.1. Fuentes de radiación de isótopos radiactivos [8]

Para la química de radiaciones de polímeros, la radiación α no se usa por su baja profundidad de penetración. El cobalto 60 (Co^{60}) y, con menor frecuencia, el cesio 137 (Cs^{137}) son usados en química de radiaciones como fuentes de radiación gamma. La radiación de una fuente de radioisótopos puede ser monoenergética o no, pero ésta debe exhibir muchas energías discretas. Por ello, para un isótopo de Co^{60} , se observan dos líneas discretas con energías de fotón de 1.33 y 1.17 MeV. La vida media del Co^{60} es de 5.3 años (Fig. 3.10) y la del Cs^{137} es 30 años (con un valor de energía de radiación de 0.66 MeV). La formación del radionúcleo de Co^{60} a partir de un isótopo estable (Co^{59}) toma lugar en los canales de un reactor nuclear de acuerdo a la siguiente reacción:

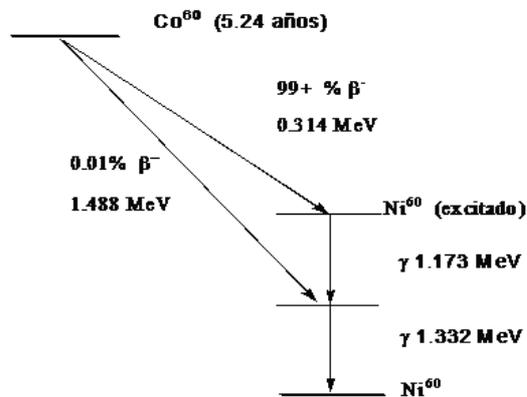


Figura 3.10: Decaimiento del Cobalto 60

Estas fuentes deben estar rodeadas por un blindaje relativamente delgado de un material denso para proteger al operador. Existen muchos diseños para las fuentes de Co^{60} , pero en general, se clasifican en dos grupos. En el primero, el Co^{60} rodea una cavidad que contiene la muestra que será irradiada y todo a su vez, está rodeado por una masa compactada del blindaje, generalmente plomo (gammacell). Estas fuentes de tipo cavidad son compactas y pueden ser diseñadas para dar una radiación uniforme de alta intensidad a

todo el volumen de la muestra, aunque la intensidad de radiación no puede ser variada. La naturaleza del diseño limita tanto al tamaño de la muestra que puede ser irradiada como el volumen de la cavidad. Por otro lado, las fuentes gamma diseñadas para uso comercial deben de manejar muestras más grandes y por lo regular tienen la forma de una pequeña cámara con protección a la exposición de Co^{60} , cerca del centro de la cámara.

Este tipo de fuentes puede irradiar un mayor volumen de material que una fuente de cavidad; la intensidad de radiación puede ser variada moviendo la muestra más lejos o cerca de la fuente. Sin embargo, una desventaja es la gran cantidad de área requerida y el blindaje de concreto; sin embargo, las fuentes más grandes de Co^{60} (>10,000 Curies) son de este tipo. En la Fig. 3.11 se presenta el Irradiador Gammabeam 651-PT que se encuentra ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares en la UNAM.

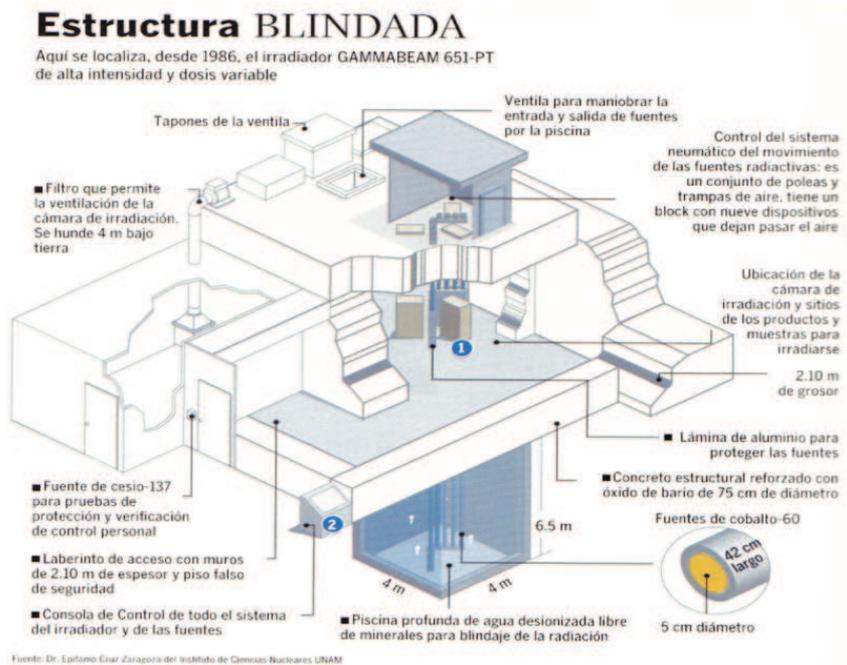


Figura 3.11: Irradiador Gammabeam 651-PT

3.6. Unidades utilizadas en radiación

Las unidades aceptadas internacionalmente han sido definidas por la Comisión Internacional de Unidades de Radiación (CIUR); dichas unidades están dadas en el sistema internacional (SI) y son el Becquerel, el Gray y el Sievert, que tienen basada su definición en el sistema MKS. Las unidades antiguas desplazadas son el Curie, el rad y el rem.

3.6.1. El rad

Para la mayoría de las aplicaciones, el roentgen ha sido reemplazada por el rad (el cual es un acrónimo de dosis absorbida de radiación, con sus siglas en inglés, **radiation absorbed dose**). Se define como: la cantidad de radiación que deposita 10^{-2} J de energía en 1 kg de material absorbente. Su equivalencia con el gray es la siguiente:

$$1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy} \text{ (se utiliza con mayor frecuencia } 10 \text{ kGy} = 1 \text{ Mrad)}$$

De la equivalencia anterior, se observa que 1 gray indica la absorción de un joule de energía por 1kg de material ($1\text{Gy} = 1\text{J}/1\text{kg}$).

Un rad es una unidad capaz de ser medida o determinada físicamente, en principio, para cualquier tipo de radiación y cualquier tipo de material expuesto.

3.7. Dosimetría

La dosimetría nos permite tener una medida cuantitativa de la intensidad de radiación en un punto dado, a través de la medición de los cambios físicos y químicos que producen la energía depositada por la radiación de un sistema. La dosimetría se clasifica comúnmente en absoluta o primaria y relativa o secundaria. En la dosimetría absoluta se hace una medición directa de la dosis y en dosimetría relativa, la respuesta a la radiación absorbida se conoce por comparación de dosímetros primarios.

3.7.1. Rendimiento radioquímico

El rendimiento radioquímico es un parámetro muy importante en la química de radiaciones, ya que nos permite evaluar el número de transformaciones que

se generan mediante la radiación por cada 100eV de energía absorbida.

$$G = \text{número de transformaciones} / 100 \text{ eV}$$

El número de transformaciones, se refiere al número de iones, radicales, monómero, moléculas, etc., formados durante el proceso de irradiación.

3.8. Reticulación

La reticulación es un arreglo, una forma intermolecular que representa enlaces químicos permanentes entre lo que originalmente eran moléculas separadas. Los entrecruzamientos pueden ocurrir de manera directa, por ejemplo de la cadena de un polímero hacia otra como en los enlaces C - C, o pueden ocurrir de manera indirecta, vía una cadena química corta como por ejemplo en los enlaces de azufre S en la vulcanización de la goma. El efecto de tales enlaces depende no solo de la densidad y la estructura química de los enlaces individuales, o incluso de la movilidad molecular y la morfología, sino también de la distribución de estos entrecruzamientos. Muchas propiedades físicas que dependen de la densidad de entrecruzamiento que son dependientes de las ramificaciones de la cadena, los cuales pueden comportarse, por períodos limitados de tiempo, como entrecruzamientos permanentes.

El entrecruzamiento puede ser producido en cadenas largas de polímeros por un gran número de agentes químicos, pero también por radiación de alta energía, la cual tiene un mayor número de ventajas, la reacción muestra una dependencia relativamente menor a la temperatura; no deja residuos químicos similares a aquellos dejados por catalizadores químicos. Además muchas de estas reacciones de entrecruzamiento son directamente proporcionales a las dosis, así que el análisis cualitativo se puede conseguir, lo que permite una relación directa entre la densidad de reticulación y las propiedades físicas.

3.8.1. Reticulación aleatoria

La forma más sencilla de entrecruzamiento es aquella donde dos radicales de diferentes moléculas poliméricas adyacentes se juntan para formar un entrecruzamiento directo.

3.9. Sistemas poliméricos inteligentes [11, 12]

Los materiales inteligentes, activos, o también denominados estímulos sensibles son materiales capaces de responder de modo reversible y controlable ante diferentes estímulos físicos o químicos externos muy pequeños, modificando drásticamente alguna de sus propiedades.

Emplear la palabra "inteligente"^[4] para poner un adjetivo a la materia no es más que un intento de llamar la atención sobre los logros que los científicos están obteniendo en los últimos años en el campo de los materiales. En realidad lo que se quiere decir es que han sido capaces de construir dispositivos capaces de reaccionar a algún estímulo externo como por ejemplo, la luz, el calor, el pH, la radiación, etc para realizar algún tipo de tarea específica. Es bien conocido desde hace muchos años que la conformación de los polímeros gobiernan sus propiedades físico-químicas.

Hay diferentes tipos de estímulos para modular la respuesta de los sistemas poliméricos. Estos estímulos pueden ser clasificados como estímulos físicos o químicos (Cuadro 3.1).

Químicos	Físicos
pH	Temperatura
Agentes químicos	Fuerza iónica
Iones específicos	Campo eléctrico
Solventes	Radiación electromagnética

Cuadro 3.1: Clasificación de estímulos.

La sensibilidad o sensibilidad del material depende de muchos factores, y se necesitan de variados análisis para poder observar su respuesta a los anteriores estímulos.

Es común ver que cambien de la siguiente manera.

1. Coloración
2. Conformación estructural
3. Cambio en la fase de la superficie

Estos cambios son observables a simple vista o bien con la ayuda de aparatos especializados. Es importante señalar que un polímero inteligente puede ser sensitivo a cierto estímulo "a" y el monómero a un estímulo "b", es

probable que al reticular un material con otro se obtengan las dos propiedades deseadas, es decir, tanto al estímulo "a" y "b", así como también a un estímulo del medio ambiente.

3.9.1. Formas físicas de los polímeros sensibles a un estímulo

Se ha analizado que los polímeros inteligentes resuelven muchos de nuestros problemas en materia de satisfacción científica. Dichos polímeros los podemos encontrar en diferentes formas como a continuación se indica:

- 1.- Polímeros
- 2.- Copolímeros
- 3.- Copolímeros de injerto
- 4.- Hidrogeles
- 5.- Redes interpenetrantes.

3.9.2. Hidrogeles

Los hidrogeles están formados por una red tridimensional de cadenas poliméricas, en donde algunas partes están solvatadas por moléculas de agua y otras partes están unidas a otras por medios físicos o químicos. Esta estructura les confiere una propiedad muy interesante que es la capacidad de hincharse en medio acuoso sin disolverse. Por ello, los hidrogeles pueden formarse a partir de reticulaciones de polímeros hidrofílicos en agua, ya que el prefijo "hidro" es acuoso, y mantener así su estructura tridimensional después de absorber enormes cantidades de agua y posteriormente hincharse. Basados en las reticulaciones de los hidrogeles, las dimensiones de los hidrogeles sensibles a un estímulo pueden ser diferentes debido a un cambio alternativo de la hidrofobicidad e hidrofiliidad en la estructura molecular de las cadenas poliméricas hinchadas. Este tipo de hidrogel tiene una estructura reticulada que contiene al componente estímulo-sensible en las cadenas poliméricas, lo que causa el hinchamiento o colapso de acuerdo al cambio en el estímulo.

3.9.3. Polímeros sensibles al pH [11, 12]

Los polímeros sensibles al pH consisten de grupos pendientes que se ionizan y que pueden aceptar o donar protones como respuesta al cambio de pH en su entorno. Mientras el valor de pH cambie, el grado de ionización en el

polímero que soporta grupos ionizables débiles es dramáticamente alterado en este valor específico de pH, el cual es llamado pK_a . Existen dos tipos de polielectrolitos sensibles al pH; los poliacidos y las polibases. El grupo pendiente representativo de los poliacidos es el grupo carboxilo. Los poliacidos, tales como el poli(ácido acrílico) (PAAc), acepta protones a un valor de pH bajos y libera protones en valores de pH neutro y altos. Por otro lado, las polibases tales como la poli(4-vinilpiridina) se protonan en valores de pH altos y es ionizada positivamente en valores de pH neutro y bajos.

Si un hidrogel posee grupos funcionales ionizables entonces es muy probable que sea sensible a los cambios del pH del medio Fig. 3.12. Por lo contrario, si el hidrogel no posee ningún grupo funcional ionizable el pH no tiene ningún efecto sobre su hinchamiento. Este tipo de comportamiento se muestra de forma esquemática en la figura en donde, como se puede ver, una determinada variación del pH del medio hace que el hidrogel se hinche, lo que conlleva un aumento del tamaño de los poro de la red polimérica.

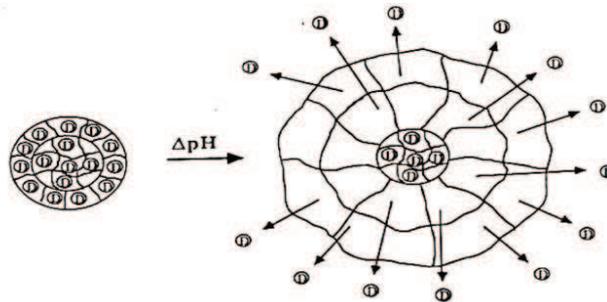


Figura 3.12: Representación esquemática del efecto del pH en un hidrogel

En el cuadro se muestran algunos de los grupos funcionales que son sensibles a los cambios de pH del medio. Dependiendo de la existencia y número de estos grupos en la estructura molecular de los monómeros que componen el hidrogel, se observará un mayor o menor hinchamiento del mismo cuadro 3.2.

Grupos aniónicos	Grupos catiónicos
-COO ⁻	-N ⁺
-OPO ₃ ⁻	-NH ⁺
-OSO ₃ ⁻	-NH ₂ ⁺
-SO ₃ ⁻	-NH ₃ ⁺
-OCS ₂ ⁻	-NRNH ₂ ⁺
-OPO ₃ ²⁻	-NR ₂ H ⁺
-PO ₂ ²⁻	-NR ₃ ⁺
-SiO ₂ ²⁻	-S ⁺

Cuadro 3.2: Grupos sensibles a los cambios de pH.

3.10. Polímeros tipo peine ^[13] (Comb-type Polymers)

No hay una definición o una representación como tal donde podamos definir "tipo – peine" mas bien estos polímeros deberían ser clasificados como polímeros lineales (ya que la longitud de las cadenas laterales es mucho menor que la de la cadena principal) muchas de las propiedades específicas nos conducen a clasificar a los polímeros "tipo – peine" como un tipo particular de polímero ramificado o bien un polímero de injerto que difiere en su comportamiento de manera considerable con respecto a un polímero lineal.

La estructura de las macromoléculas "tipo – peine" tiene un cierto orden en sus elementos debido en gran parte a la presencia de dos tipos de unidades estructurales: la cadena principal y las cadenas laterales. En un polímero "tipo – peine", la combinación de la interacción entre las cadenas laterales y la movilidad suficiente de las secciones macromoleculares dentro de las cadenas laterales, facilita la introducción de otras unidades por medio de una copolimerización sin afectar la estructura cristalina que se tiene en el polímero.

También se habla de hidrogeles "tipo – peine" en los cuales al hidrogel inicial se le injerta el mismo o diferente monómero, la ventaja de este sistema es la de tener un hidrogel con propiedades de hinchamiento controlado según su densidad de reticulación de sus cadenas libres que tienen mayor movilidad, que en el caso de los polímeros inteligentes incrementa o disminuye la velocidad de respuesta del sistema al cambio de pH, temperatura u otro estímulo.

3.11. Propiedades del ácido acrílico y 4-vinilpiridina

3.11.1. Ácido acrílico (AAc) [14, 15, 16]

El ácido acrílico es un compuesto hidrosoluble, que contiene tanto un doble enlace carbono-carbono como una unión doble carbono-oxígeno, por lo que presenta propiedades que son características de cada grupo funcional; por esto puede haber hidroxilación y degradación en el grupo carbonilo, mientras que en el doble enlace carbono-carbono puede haber adición electrofílica de ácidos y halógenos.

Las aplicaciones más importantes del AAc la constituyen los injertos sobre otros polímeros, es decir las modificaciones superficiales de bases poliméricas. En la polimerización del monómero para dar el poli(ácido acrílico), el pH ejerce un marcado efecto en la velocidad. Por otro lado el AAc es altamente sensible al medio de polimerización, siendo altamente reactivo en soluciones con enlaces de hidrógeno como el agua y disminuyendo notablemente en compuestos no polares. El poliácido acrílico (PAAc) es un polímero amorfo que tiene una T_g (temperatura de transición vítrea) reportada en 106°C. Otra propiedad importante es su valor de pH crítico que está reportado entre 5 y 6.

3.11.2. 4-vinilpiridina [14, 15, 17]

La 4-vinilpiridina es un polielectrolito catiónico, es un líquido amarillo-marrón, con un peso molecular de 105.15 g/mol, con un punto de ebullición de 58 a 61°C, tiene una densidad de 0.984 g/cm³, es una base débil (con un pK_a de 5.4) que se protona a valores de pH altos y se ioniza positivamente en valores de pH neutro y bajos, tiene una T_g reportada en 142°C. Otra propiedad importante es su valor de pH crítico que está reportado entre 5.1 y 5.4.

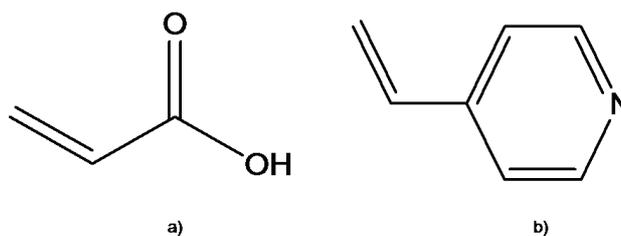


Figura 3.13: Estructuras químicas: a) ácido acrílico (AAc), b) 4-vinilpiridina (4VP)

3.12. Técnicas de caracterización^[18]

3.12.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)^[19, 20]

La Calorimetría diferencial de barrido es una técnica que se emplea para estudiar los cambios que ocurren, cuando un polímero es calentado, lo que se conoce como **transiciones térmicas** de un polímero.

Esta técnica registra la energía necesaria para establecer una diferencia cero de temperatura entre una muestra y un material de referencia ya sea contra tiempo o temperatura. Como las dos muestras están sujetas en condiciones idénticas de temperatura en un ambiente calentando o enfriando a una velocidad constante, de tal que la manera que la ordenada representa la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, por lo que el área de cualquier pico es proporcional al cambio de la entalpía en la muestra.

Esta técnica usa la medición del flujo de calor basado sobre la potencia de compensación. Se pueden analizar muestras sólidas y líquidas. Las muestras sólidas pueden ser hojas, polvos, cristales o estar en forma granular. La magnitud de la muestra debe ser del orden de 0.5 a 10 mg. La ventaja de este técnica

es que: permite corridas a alta velocidad, tiene una alta resolución dando muy buenos resultados cuantitativos.

Entre los datos que es posible obtener de esta técnica están los siguientes: temperatura de transición vítrea, puntos de fusión, temperaturas de descomposición y puede ser empleado para medidas directas de energía absorbidas en el estudio de calores de fusión, de vaporización, de cristalización, de reacción, descomposición, de solución, de energías de activación y entropías de transición.

3.12.2. Espectroscopía de infrarrojo [21, 22]

La espectroscopía infrarroja mide la excitación vibracional de los átomos alrededor de los enlaces que los conectan. La posición de las líneas de absorción depende del tipo de grupos funcionales presentes y el espectro en su conjunto representa una identificación única (como la huella digital) de la molécula.

3.13. Microscopía electrónica de barrido (SEM)[23, 24]

Esta técnica nos permite la observación y caracterización de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. En esta técnica se forma una imagen de una región microscópica en la superficie de una muestra. Un haz de electrones de entre 5 y 10 nm choca con la muestra analizada. La interacción de los electrones con la muestra produce varios fenómenos: electrones retrodispersados de alta energía, electrones secundarios de baja energía, absorción de electrones.

Las muestras que no son buenas conductoras tienen que recubrirse de algún metal, generalmente oro, plata o carbón, por evaporación en alto vacío para poder tener una buena resolución en las imágenes formadas. Entre las aplicaciones de esta técnica se pueden enumerar: determinación de las morfologías, microestructura de las dos fases de los polímeros, rugosidad de superficie, superficies fracturadas y otras.

3.14. Inmovilización de metales^[25]

Existen técnicas tradicionales para la inmovilización de metales por medio de tratamiento químico, de ultrafiltración o de ambas, sin embargo no logran resolver el problema por completo. Se utilizan con frecuencia, agentes quelatantes como polímeros o copolímeros en forma de hidrogeles, con grupos funcionales que forman enlaces de coordinación con metales pesados ^[26]. Varios métodos se han desarrollado para remover metales pesados desde soluciones acuosas o agua de desechos con polímeros.

Los primeros estudios de interacción de polímeros con iones metálicos, se han realizado con resinas de intercambio iónico. En este trabajo se hizo la síntesis de un polímero tipo peine $PAAc_{gel-g-4VP}$ capaz de retener un ion metálico, y se utilizó como técnica para cuantificar el cobre inmovilizado, la titulación espectro-fotométrica uv-vis.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

4.1. Materiales

4.1.1. Ácido acrílico (AAc)

El ácido acrílico es un líquido incoloro que desprende un olor irritante a temperatura (25°C) y presión normal (1 atm), tiene un punto de fusión de 12°C, un punto de ebullición de 141.6°C. Es miscible en agua. El AAc fue obtenido de Aldrich Chemical Company, se purificó mediante destilación al vacío a una $T \geq 60^\circ\text{C}$, con el objeto de eliminar los inhibidores que normalmente se utilizan para controlar el proceso de homopolimerización y evitar que exista contaminación en los injertos que posteriormente se realizarán. El proceso de destilación que se siguió se describe a continuación:

- 1) Se monta el equipo de destilación como se indica en la Fig. 4.1.
- 2) Se toma ácido acrílico al 99 % de pureza directamente de reactivo base, se toma una cantidad aproximadamente de 100ml.
- 3) Cuando comience a destilar el AAc, sale un líquido opaco conocido como cabeza del destilado que se recogerá en un matraz bola. Una vez que comience a salir un líquido transparente, el matraz bola se retira y se recoge el AAc puro en un segundo matraz bola. La parte final, que es la cola del destilado, se recoge en el mismo matraz bola donde se recogió la cabeza para ser purificados posteriormente.
- 4) El AAc destilado se envasa en un frasco ámbar debidamente sellado con parafilm y se pone en el refrigerador, para evitar tanto la acción de la luz como el calor provocando la homopolimerización.

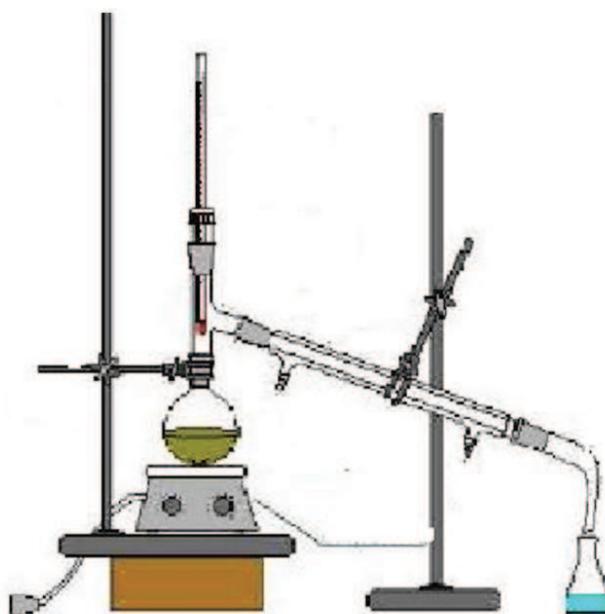


Figura 4.1: Esquema del sistema de destilación a presión reducida

4.1.2. 4-vinilpiridina (4VP)

La 4-vinilpiridina es un líquido café-rojizo con un olor irritante, puede causar dolor de cabeza, náuseas, dolor de garganta, en la piel puede absorberse, produciendo enrojecimiento. La 4-VP fue obtenida de Aldrich Chemical Company, se purificó con la misma técnica que el AAc, mediante destilación a vacío a una $T \geq 60^\circ\text{C}$, con el objeto de eliminar los inhibidores que normalmente se utilizan para controlar el proceso de homopolimerización y evitar que exista contaminación en los injertos que posteriormente se realizaron.

La 4VP se envasa en un frasco ámbar debidamente sellado con parafilm y se pone en el refrigerador, para evitar tanto la acción de la luz como el calor provocando la homopolimerización, ya que esta tiene una duración de una semana, debido a que se oxida muy fácilmente.

4.2. Preparación del gel de poliácido acrílico (PAAc) mediante el método de irradiación directa

De trabajos previos, realizados en el instituto, se observó que la concentración óptima para preparar estos geles es 1:1 en volúmenes de ácido acrílico y agua destilada, ya que comparado con otros solventes como el tetrahidrofurano (THF) o acetona, el número de radicales libres en el sistema y el rendimiento de formación de éstos aumentan considerablemente al ser irradiados con la fuente de Cobalto.

El proceso para la realización del hidrogel se menciona a continuación:

- 1.- Se destiló ácido acrílico a presión reducida (ver apartado 4.1).
- 2.- Se preparó una solución 7.3 M, es decir (1:1) de ácido acrílico y agua destilada.
- 3.- Dicha solución (paso 2) se pone en tubos de vidrio pyrex de aproximadamente 30 cm de longitud y 7 mm de diámetro.
- 4.- Durante un tiempo de 20 min se burbujeó la solución con argón, para desplazar el oxígeno que pudiera reaccionar durante la irradiación y así evitar la formación de peróxidos.
- 5.- Transcurrido el tiempo (20 min) se procede a sellar el tubo que contiene la solución y se irradia en el Gammabeam 651-PT cuya fuente es de cobalto 60; las condiciones seleccionadas fueron: dosis de 10 kGy y a una razón de dosis de 7 kGy/h.
- 6.- El gel que se obtuvo se retiró del tubo de vidrio, se determinaron sus características físicas (longitud, diámetro y peso) y se lava en agua por 24 horas para eliminar todos los subproductos que se pudieron formar durante su proceso de reticulación (homopolímero), se cortó en diferentes fragmentos de aproximadamente 0.5cm de longitud y 7 mm de diámetro.
- 7.-Después del proceso de lavado, se procedió a secar los geles en una estufa de vacío para eliminar toda el agua absorbida y así poder utilizarlos en los experimentos que se realizaron en este trabajo.
- 8.- Algunos fragmentos de PAAc se utilizaron para ser caracterizados con las siguientes técnicas: determinación de hinchamiento límite, determinación del pH crítico, reversibilidad al pH, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- 9.- Finalmente, los resultados de caracterización del gel de PAAc fueron utilizados para comparar los resultados de caracterización de los geles con el injerto de 4VP y su inmovilización.

4.3. Mecanismo de polimerización del gel de PAAc

En la primera parte del mecanismo (Fig. 4.2) el agua y el ácido acrílico se somete a radiación γ , el cual interaccionan con la radiación pasando a un estado activado, posteriormente a un estado excitado y finalmente forman radicales (1), el radical reactivo es el iniciador, empieza la polimerización adicionándose al doble enlace generando una ruptura homolítica. Este radical reacciona con el átomo primario de la parte vinílica del ácido acrílico (2), para formar un enlace radical-carbono. A su vez el electrón desapareado se localiza en el carbón secundario del ácido acrílico (3). El paso de propagación se lleva a cabo cuando el radical secundario ataca a otra molécula de monómero para formar otro radical secundario (4), éste paso se repite sucesivamente hasta que haya una terminación de la cadena, éste es el paso en el que crece la cadena polimérica. La terminación del mecanismo de reacción se lleva a cabo por dos formas principales. La primera es por combinación (5) en la que los radicales secundarios de dos cadenas poliméricas diferentes se unen para formar un enlace carbono-carbono (6), lo que incrementa el peso molecular del polímero, así como también se producen reticulaciones. La segunda forma de terminación es la desproporción (7), en la que un radical polimérico va a enlazarse intramolecularmente para formar un doble enlace (8) liberando un radical hidrógeno con lo cual ya no crece la cadena polimérica. Por otra parte el radical hidrógeno liberado va a unirse con otro radical polimérico para formar un sistema totalmente saturado y finalizar así, la propagación (9) (Fig. 4.3).

4.3.1. Representación de entrecruzamiento del gel de PAAc

Un paso fundamental dentro del mecanismos de formación del gel de PAAc es la recombinación de dos macroradicales de PAAc que al reaccionar forman un enlace covalente lo que representa en la estructura del gel un punto de entrecruzamiento (Fig. 4.4).

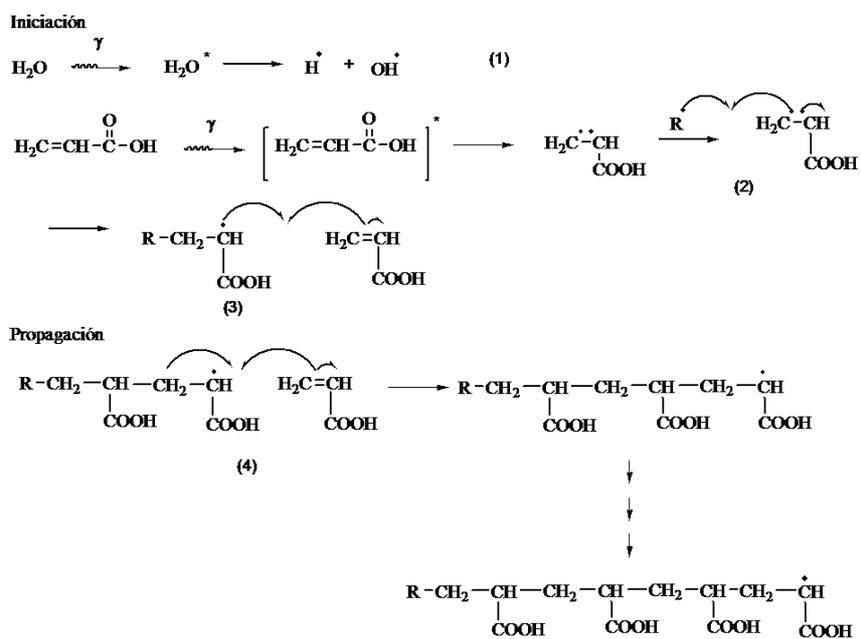


Figura 4.2: Mecanismo de formación de radicales, de iniciación y propagación de la polimerización de AAC

- 5.- Al concluir este tiempo, los tubos se sellan para preservar la atmósfera inerte y se irradia en el Gammabeam 651-PT; a una razón de dosis de 7 kGy/h.
- 6.- Las dosis de irradiación seleccionadas para las muestras variaron desde 1 hasta 15 kGy con la finalidad de obtener injertos bajos, como se podrá observar en los resultados que se presentan posteriormente.
- 7.- Concluido el tiempo de irradiación de las muestras, se retiraron del tubo y se les extrajo todo el monómero que no polimerizó y el polímero que no se retículo con dimetilformamida (DMF) por 12 hrs y posteriormente con metanol (MeOH), para eliminar todo tipo de residuos.
- 8.- Al pasar las 16 h de la extracción, los injertos se retiran de los disolventes y se ponen a secar en un desecador de vacío y posteriormente en una estufa de vacío, hasta eliminar las últimas trazas de humedad.
- 9.- Una vez que están secos los hidrogeles, se vuelven a pesar para calcular el porcentaje de injerto que éstos tuvieron en función de la dosis de irradiación.
- 9.1.- Para calcular el % de injerto de la 4VP en el copolímero sintetizado mediante radiación ionizante, se recurre a la siguiente fórmula:
- 9.2.- La forma de calcular el % de hinchamiento que hay en el copolímero

$$\% \text{ injerto} = \frac{W_c - W_g}{W_g} \times 100$$

Donde:

W_c = Peso del hidrogel tipo peine seco

W_g = Peso del gel de PAAc seco

tipo peine es a través de la misma fórmula utilizada para calcular el % de hinchamiento en el gel de PAAc.

10.- Los hidrogeles tipo peine se caracterizaron y los datos obtenidos se presentan en la parte de resultados. Entre las caracterizaciones utilizadas para obtener los datos fueron: determinación del hinchamiento límite, pH crítico, reversibilidad al pH.

11.- Por último se ocuparon otras técnicas de caracterización como son: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

4.5. Mecanismo de reacción de Injerto de 4-vinilpiridina (4VP) en el gel de poliácido acrílico (PAAc)

Al ser irradiada la molécula se excita y sufre un rompimiento en el poliácido acrílico (10) en el carbono terciario. Este radical reacciona con la parte vinílica de la 4-vinilpiridina (11), para formar un enlace radical-carbono. A su vez el electrón desapareado se localiza en el carbón secundario de la parte vinílica (12). El paso de propagación se lleva a cabo cuando el radical secundario ataca a otra molécula de monómero para formar otro radical secundario (13), éste paso se repite sucesivamente hasta que haya una terminación de la cadena, éste es el paso en el que crece la cadena polimérica (Fig. 4.5). La terminación del mecanismo de reacción se lleva a cabo por dos formas principales. La primera es por combinación (14) en la que los radicales secundarios de dos cadenas poliméricas diferentes se unen para formar un enlace carbono-carbono (15), lo que incrementa el peso molecular del polímero. La segunda forma de terminación es la desproporción (16), en la que un radical polimérico va a enlazarse intramolecularmente para formar un doble enlace (17) liberando un radical hidrógeno con lo cual ya no crece la cadena polimérica. Por otra parte el radical hidrógeno liberado va a unirse con otro radical polimérico para formar un sistema totalmente saturado y finalizar así, la propagación (18) (Fig. 4.6).

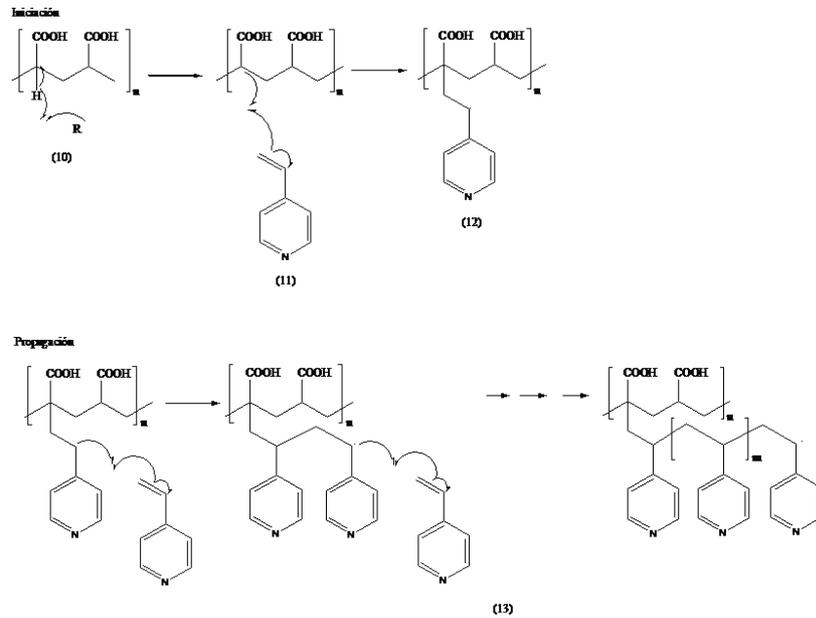


Figura 4.5: Reacción de injerto de la 4VP en el gel de PAAc

4.6. Determinación del hinchamiento límite del gel de PAAc

La determinación del hinchamiento límite es la primera prueba de caracterización, es decir, el tiempo que tarda en absorber la mayor cantidad de agua dentro de la red formada y llegar al equilibrio. Para realizar esta caracterización se siguieron los pasos descritos a continuación:

- 1.- Se toma un fragmento de gel de PAAc y se determinan sus dimensiones físicas (peso, diámetro y longitud), se deposita en un frasco con agua.
- 2.- Se midió el peso en diferentes tiempos, comenzando con tiempos tan cortos como 10 minutos y finalizando con tiempos de horas o incluso días.
- 3.- Transcurrido el tiempo establecido para la medición, el gel se retiró del agua y se tomaba el peso de la muestra, calculandose el % de hinchamiento del gel de acuerdo a la fórmula antes mencionada.

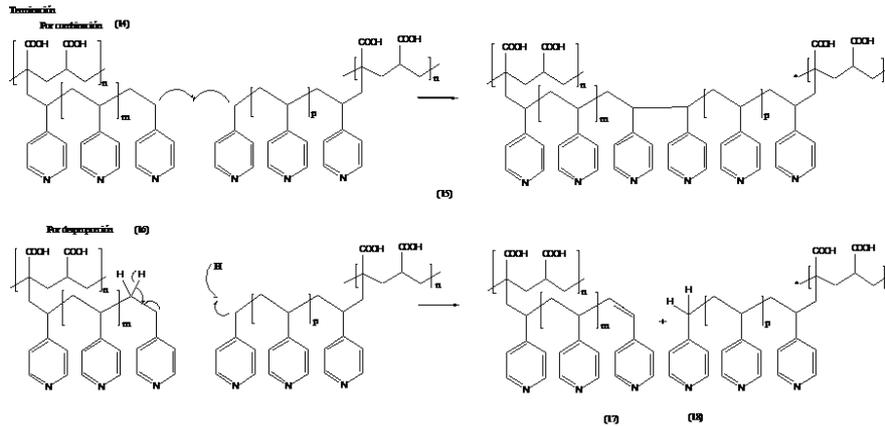


Figura 4.6: Reacción de injerto de la 4VP en el gel de PAAc

4.7. Determinación de pH crítico del gel de PAAc

Otra prueba de caracterización de los geles sintetizados fue la de su comportamiento al pH, en donde se estuvo variando el pH de las soluciones para realizar esta prueba, por lo que a continuación se describe la preparación de las mismas.

- 1.- Se preparo un 1 litro de solución de fosfato de sodio (Na_2HPO_4) 0.2M y 1 litro de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 0.1M
- 2.- Una vez preparadas las soluciones, en la Tabla que se presenta a continuación y de acuerdo a los volúmenes ahí mencionados, se mezclaron en las proporciones correctas para obtener las soluciones amortiguadoras utilizadas en la caracterización:

pH	C ₆ H ₈ O ₇ (ml)	Na ₂ HPO ₄ (ml)
2.2	98.0	2.0
3.0	79.5	20.5
3.8	64.5	35.5
4.6	53.5	46.5
5.0	48.5	51.5
5.4	44.5	55.5
5.8	39.5	60.5
6.2	33.5	66.5
7.0	17.5	82.5
8.0	2.5	97.5

Una vez preparadas las soluciones amortiguadoras, para determinar el valor del pH crítico del gel de PAAc se procedió a realizar la caracterización de la siguiente manera:

3.-Se miden sus propiedades físicas (peso, longitud y diámetro) del gel de PAAc, pero el más importante es el peso y se registra como peso inicial.

4.- El pedazo de hidrogel de PAAc se sumerge en un frasco que contenga la solución amortiguadora correspondiente: 2.2, 3.0, 3.8, 4.6, 5.0, 5.8, 6.2, 7.0, 8.0; el frasco se mantiene en un baño maría a temperatura ambiente controlada de 25°C. El hidrogel de PAAc debe permanecer 48 horas en cada solución amortiguadora, ya que este tiempo es el tiempo de hinchamiento límite.

5.- Al término de cada tiempo de hinchamiento límite, el hidrogel se extrae del frasco y se retira el excedente de agua con papel y se pesa, dicho peso se registra como el peso final y se determina el % hinchamiento, mientras tanto se procedió a cambiar el hidrogel de la solución y se repite el mismo procedimiento de los pasos 4 y 5.

6.-Se elabora una gráfica de % Hinchamiento vs pH para determinar el pH crítico de la solución a la mitad de inflexión de la curva.

4.8. Determinación de la reversibilidad de la transición de acuerdo con el cambio del pH en el gel de PAAc

Otra prueba de caracterización es la determinación de la reversibilidad de la respuesta al pH o el comportamiento que el gel presentará al variar el pH de la solución amortiguadora en el que se encuentre. Para la caracterización se procedió de la siguiente manera:

- 1.- Se sumerge un pedazo de gel de PAAc, previamente pesado (será nuestro peso inicial) en un frasco con solución amortiguadora de pH=2.0, donde este se encuentra por debajo del pH crítico del gel de PAAc, en un baño de temperatura controlada de 25°C.
- 2.- Al pasar las 48 horas, tiempo que corresponde al hinchamiento límite del gel, se retiró de la solución amortiguadora, se secó y se pesó, dicho peso se consideró como peso final.
- 3.- Terminado de pesar el gel, éste se coloca en otro frasco con solución amortiguadora de pH=8.0 que es un valor por encima del pH crítico del gel de PAAc, se mete al baño de temperatura controlada de 25°C.
- 4.- Se repite la misma operación descrita en el paso 2.
- 5.- Una vez pesada la muestra se coloca en el frasco de pH= 2.0 y se vuelve a calcular el % de hinchamiento una vez transcurridas las 48 horas.
- 6.- Se vuelven a repetir de los pasos 3 al 5 hasta tener los puntos suficientes para poder trazar la gráfica del efecto de respuesta del pH (o reversibilidad al pH).
- 7.- Finalmente, se traza la gráfica del % de hinchamiento con respecto al tiempo en unidades de horas.

4.9. Determinación del hinchamiento límite del injerto tipo peine (PAAc_{gel}-g-4VP)

Se procedió de la misma manera que con el hinchamiento límite del gel de PAAc, el hinchamiento se realizó en agua a temperatura ambiente. Aunque en este caso se trabajó con dos diferentes intensidades de dosis, así como diferentes disolventes para el monómero de 4VP, por lo que fue necesario hacer 2 pruebas de hinchamiento límite.

4.10. Determinación del pH crítico de los injertos tipo peine (PAAc_{gel}-g-4VP)

Otra prueba más de caracterización del injerto tipo peine, fue la de su comportamiento a diferentes pH, se procede de la misma manera que en el apartado 4.7 y de igual manera que en el apartado anterior (apartado 4.9) se determinaron 2 pH críticos por el motivo antes mencionado.

4.11. Determinación de la reversibilidad al pH de los injertos tipo peine (PAAc_{gel}-g-4VP)

Los hidrogeles se caracterizaron en su reversibilidad al pH, variándolo desde valores ácidos hasta básicos. Para realizar esta caracterización se siguieron los pasos a continuación mencionados:

- 1.- Se seleccionan 4 hidrogeles tipo peine de PAAc_{gel}-g-4VP (de diferente intensidad de dosis y diferente disolvente), los 4 con diferentes valores de % de injerto.
- 2.- Los hidrogeles previamente pesados, se sumergen en frascos con solución amortiguadora de pH=2.0 a una temperatura de 25°C.
- 3.- Transcurridas 48 horas, tiempo que corresponde al hinchamiento límite de la matriz polimérica del hidrogel, se retiran de la solución e inmediatamente se pesan.
- 4.- Terminando de pesar los hidrogeles, se colocaron en otros frascos con soluciones amortiguadoras de pH=8.0 y posteriormente sumergidos en un baño maría a temperatura de 25°C.
- 5.- Se repite la misma operación descrita en el paso 3.
- 6.- Una vez pesadas las muestras se colocaron en los frascos de pH=2.0 y se calcula el % de hinchamiento una vez transcurridas las 48 horas del tiempo de hinchamiento.
- 7.- Se vuelven a repetir de los pasos 4 al 6 hasta tener los puntos suficientes para poder trazar la gráfica.
- 8.- Finalmente, se traza la gráfica del % hinchamiento con respecto al tiempo en unidades de hora.

4.12. Caracterización de los hidrogeles tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP así como de la matriz de PAAc, por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La caracterización por calorimetría diferencial de barrido se realizó en un equipo DSC, marca TA Instruments modelo 2010 y a continuación se describen los pasos seguidos:

- 1.- Se calibra el equipo mediante el calentamiento de una muestra de indio (In) en charolas herméticas de aluminio, calentando a una velocidad de 10°C/min, hasta una temperatura aproximadamente de 350°C, o hasta su punto de fusión, este valor se compara con el valor de fusión teórico y la diferencia entre ambos

valores se utiliza para calibrar la temperatura.

2.- Se utilizaron entre 2 y 10 mg de muestra en una charola de aluminio el cual se encapsula por medio de una prensa.

3.- Para tener una referencia se encapsula también una charola hermética de aluminio sin contenido alguno.

4.- La muestra y la referencia se colocan dentro del equipo siendo colocada la muestra de referencia en la parte posterior de donde se hace el barrido y se corre a una velocidad de barrido de 10°C/min en un intervalo de temperatura de -50°C300°C, en atmosfera de nitrógeno con un flujo de 60cm³/min.

5.- 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) de la muestra.

4.13. Caracterización a través de la Espectroscopía de Infrarrojo de los hidrogeles tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP

La forma de preparar las muestras se menciona a continuación:

1.- Se seleccionan los hidrogeles tipo peine (PAAc_{gel}-g-4VP) con mayor y menor porcentaje de injerto de 4VP, así como un gel de PAAc.

2.- Se dejaron hinchando un par de horas (en agua), y posteriormente se les puso hidrógeno líquido esto con la finalidad de endurecerla y facilitar la molienda utilizando un mortero de agata.

3.- Se caracterizan en el equipo de espectroscopía de infrarrojo.

4.- Se obtiene el espectro característico del hidrogel de PAAc así como del injerto PAAc-g-4VP y se hace una comparación entre ellos para observar los grupos funcionales característicos.

4.14. Inmovilización de iones metálicos de Cu⁺²

1.-Se prepara una solución de CuCl₂·2H₂O, a una concentración 0.1M, que se emplea como el pH natural.

2.-Se agregaran 5 ml de solución 1 en un tubo de ensaye con 5 mg de hidrogel (PAAc_{gel}-g-4VP) previamente molido y se deja hinchar en la solución a temperatura ambiente (25°C) durante 24 h con agitación mecánica (60 rpm).

3.-Después de las 24 h se decanta la solución, obtendremos el hidrogel de

(PAAc_{gel}-g-4VP) teñido de color azul, lo que nos indica que efectivamente hubo inmovilización del ión Cu⁺².

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

5.-Se elabora la curva de calibración para la solución 1.

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

7.-La solución de Cu⁺² obtenida en el paso 3 se mezcla con EDTA (1 ml de cada uno) y se afora a 10 ml (agua bidestilada), se coloca en la celda de medición del equipo espectrofotométrico UV-Vis.

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

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

Capítulo 5

Resultados

5.1. Hinchamiento límite del gel de PAAc en agua

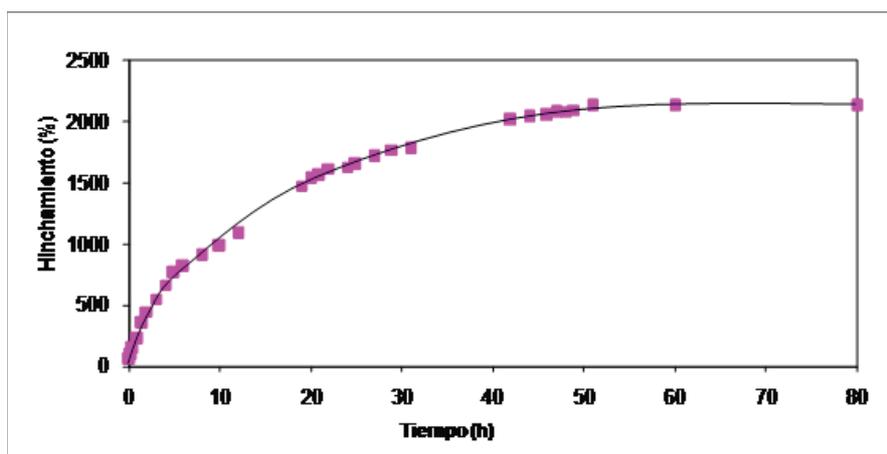


Figura 5.1: Hinchamiento límite del hidrogel de poli(ácido acrílico) en agua a 25°C

En la Figura 5.1 muestra los porcentajes de hinchamiento en agua destilada (25°C) para el hidrogel de PAAc. El líquido impide que la red polimérica se colapse, mientras que la red impide que el líquido fluya libremente. Se aprecia que el hinchamiento es rápido durante las primeras 36h y se va haciendo más lento hasta que se alcanza el equilibrio en aproximadamente 48h; esto debido a que el hinchamiento límite inicial es un proceso, principalmente a la penetración del agua en el polímero a través de difusión y capilaridad para después

ser absorbida por los grupos hidrofílicos del ácido acrílico. Esta prueba ayudó a determinar el tiempo con que se deben realizar las pruebas de determinación de pH crítico y reversibilidad al pH cuyos resultados se describen más adelante.

5.2. Hinchamiento límite del gel de PAAc a diferentes tamaños de muestras

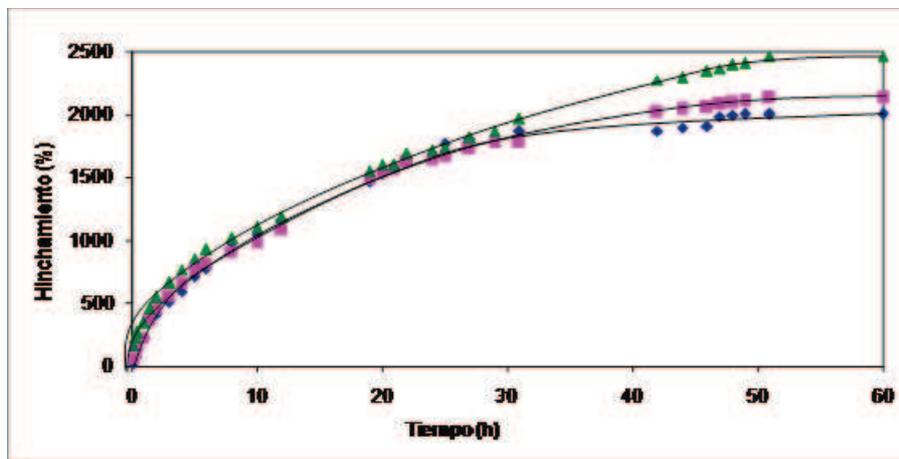


Figura 5.2: Hinchamiento límite de PAAc a diferentes longitudes: Δ 0.5cm; \square 0.3cm y \diamond 0.2cm; razón de dosis 10kGy, 94 % de reticulación.

Como se puede observar en la Figura 5.2, no importa que tan grande o pequeño es el hidrogel, ya que como se trata de la misma molécula de ácido acrílico y al polimerizarse no pierde ninguna de sus propiedades que es la de absorber agua. Por lo tanto se puede trabajar con diferentes longitudes del gel de PAAc pero en la realización de los demás ensayos se trató de ser constante en cuanto a la longitud (0.5 cm).

5.3. pH crítico del gel de PAAc

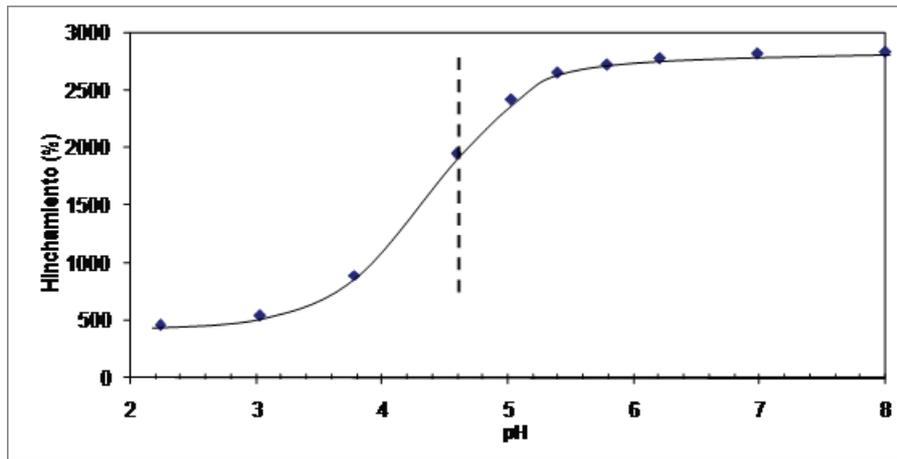


Figura 5.3: Determinación del pH crítico en el hidrogel de PAAc

La Figura 5.3 muestra la variación del porcentaje de hinchamiento en función del pH para determinar el pH crítico del polímero de ácido acrílico. Se observa que después del pH crítico (determinado en 4.6) los porcentajes de hinchamiento son mayores, ya que a partir de este punto los grupos ionizables que son los grupos carboxílicos se desprotonan al estar arriba del valor del pKa ($\approx 4,3$), lo que causa que la densidad de carga aumente provocando que el hidrogel se hinche (comportamiento hidrofílico), a valores por debajo de su pKa tiene un comportamiento hidrofóbico en donde las moléculas de ácido acrílico están formando dímeros, es decir que no absorben grandes cantidades de agua y por lo tanto el hinchamiento es menor.

5.4. Hinchamiento límite en dos diferentes soluciones amortiguadoras

En la Figura 5.4 muestra la variación del hinchamiento límite en dos soluciones amortiguadoras, donde se observa que en un medio ácido (pH= 2.1) hay un menor porcentaje de hinchamiento esto debido a que los grupos carboxílicos están protonados, lo que ocasiona un comportamiento hidrofóbico, sin embargo cambiando de medio (básico pH= 9.2) presenta un gran porcentaje

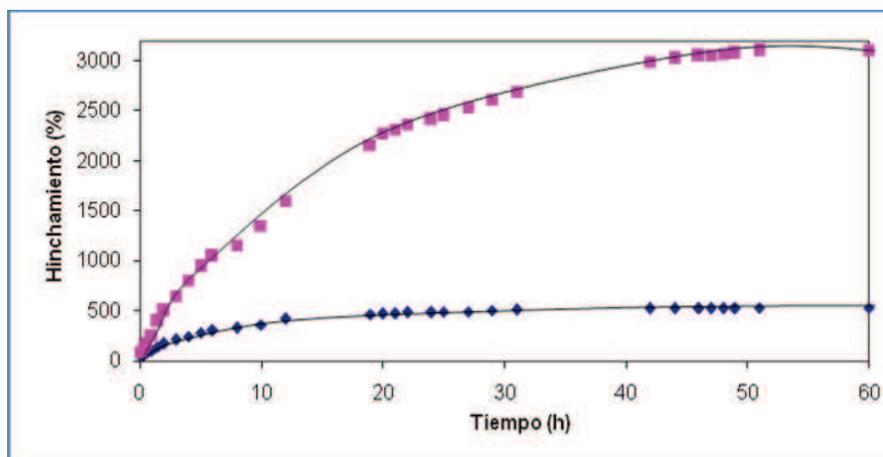


Figura 5.4: Determinación del hinchamiento límite de geles de PAAc en diferentes medios, \blacktriangle medio ácido (pH=2.1) y \blacksquare medio básico (pH=9.2)

de hinchamiento, (comportamiento hidrofílico) debido a que el grupo carboxílico está por arriba del pKa, lo que ocasiona que se desprotona el grupo carboxílico y haya afinidad hacia el medio.

5.5. Reversibilidad al pH del gel de PAAc

Una de las principales propiedades que debe tener un sistema polimérico sensible a un estímulo, en este caso al pH, es que debe ser reversible, por lo que se le realizaron las pruebas del efecto de respuesta al pH del hidrogel de PAAc (Figura 5.5), utilizando para ello dos soluciones amortiguadoras: una de pH ácido (2.2) y otra de pH básico (8.0), lo que nos deja apreciar claramente que la respuesta del hidrogel de PAAc es reversible, es decir no se pierde la propiedad de respuesta al pH aunque se haga la determinación repetidas veces. En soluciones ácidas, por debajo de su pH crítico, los grupos ionizables se encuentran protonados, pero en soluciones alcalinas, por arriba del valor de pH crítico, los grupos carboxílicos se desprotonan provocando un aumento en la densidad de carga en el hidrogel la cual es contrarrestada por efecto de ósmosis donde las moléculas de agua entran al gel para diluir estas cargas que se encuentran fijas para que entonces el potencial químico quede en equilibrio. El hidrogel atrapa iones cuando está sumergido en la solución amortiguadora, por lo que es de esperarse que al llevar a cabo el experimento se modifique un

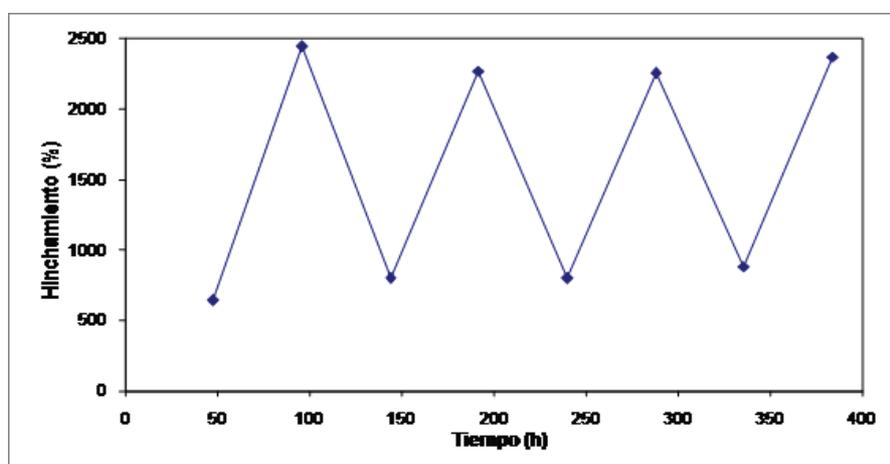


Figura 5.5: Reversibilidad del pH en el gel de PAAc

poco el pH de las soluciones y entonces la curva no sea perfecta, sin embargo la tendencia que se observa deja muy claro el efecto de la respuesta del material.

5.6. Análisis en la determinación de las variables óptimas de injerto de 4-vinilpiridina (4VP) sobre la matriz de gel de PAAc, con diferente relación de 4VP/H₂O

En la Figura 5.6 se muestra la relación de %vol. del monómero 4VP y el disolvente H₂O, en la que se observa que a medida que aumenta la relación %vol de 4VP, se obtienen injertos bajos, algo ideal para la realización de dicho experimento, en el que se requieren % de injerto de 4VP bajos del orden del 10 o 20 %. Anteriormente han trabajado con el monómero 4VP y han encontrado que un disolvente ideal es tolueno^[28], ya que es miscible con el monómero 4VP al mezclarlos, el disolvente de agua no es tan miscible, pero se encontro que en cuanto a % de injerto obtenido da resultados con los que se desea trabajar. La concentración a la que se alcanza el máximo % injerto es de 60/40, abajo de esta concentración la solución esta mas diluida y la probabilidad de interacción de los radicales libres es más baja, por otra parte a mayores % de 4VP el % de injerto disminuye debido a una mayor probabilidad de re-

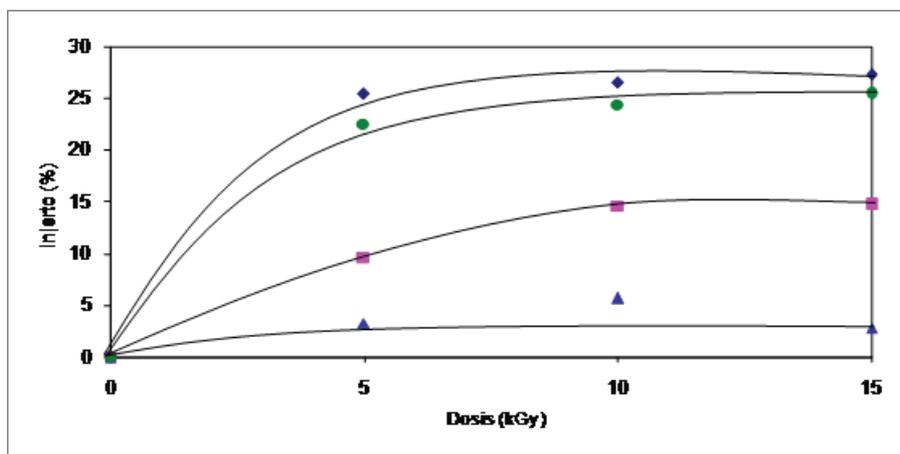


Figura 5.6: Pruebas de injerto de 4VP sobre la matriz de PAAc, con diferente relación de %vol. del monómero 4VP/H₂O; ◆ 60/40; ★ 50/50; ■ 70/30 y ▲ 80/20

combinación de los radicales formados, también se observa de la gráfica que en general a 10kGy se obtienen los % de injerto máximos, excepto para la concentración óptima de 60/40 en donde solo se requiere aproximadamente 7.5kGy.

5.7. Injertos de 4-vinilpiridina con dos diferentes disolventes (H₂O y tolueno) en la matriz de gel de PAAc

En las Figuras 5.7 y 5.8 se muestran el comportamiento de los porcentajes del monómero 4-vinilpiridina (4VP) injertado sobre el hidrogel de PAAc, con los dos diferentes disolventes (agua y tolueno) variando la intensidad de dosis. Se observa el comportamiento que hay cuando se trabajó con una intensidad de 7.3 kGy/h, con los disolventes (H₂O y tolueno), el porcentaje del monómero cambió considerablemente en el agua respecto al tolueno, sin embargo al cambiar la intensidad (11.3 kGy/h) se observó un porcentaje de injerto muy similar. Esto se debe a que mayores intensidades el injerto compite con la recombinación de radicales primarios, ya que al haber una alta concentración de radicales éstos están más cercanos unos a otros y se recombinan y que a una intensidad alta la radiación forma radicales en cantidades importantes a pesar de que el tolueno es un compuesto aromático con mayor resistencia a la

radiación.

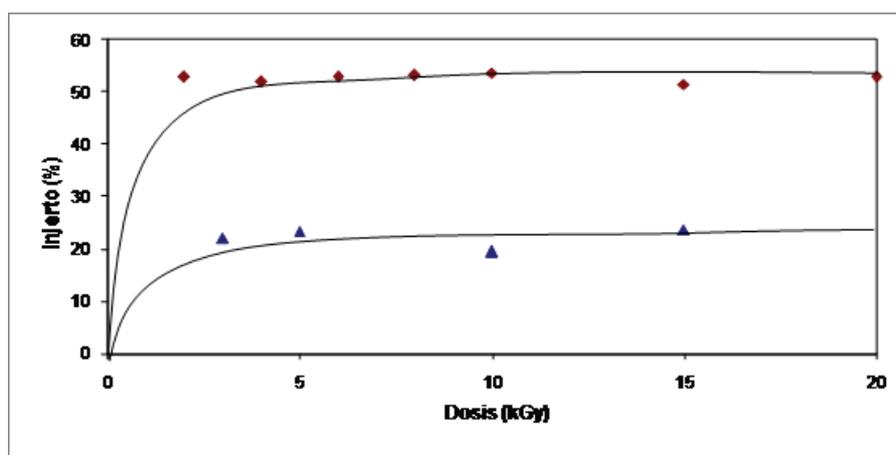


Figura 5.7: Injerto de 4VP con los disolventes (◆)agua y (▲)tolueno, en la matriz de gel de PAAc, con una intensidad de dosis de 7.3 kGy/h

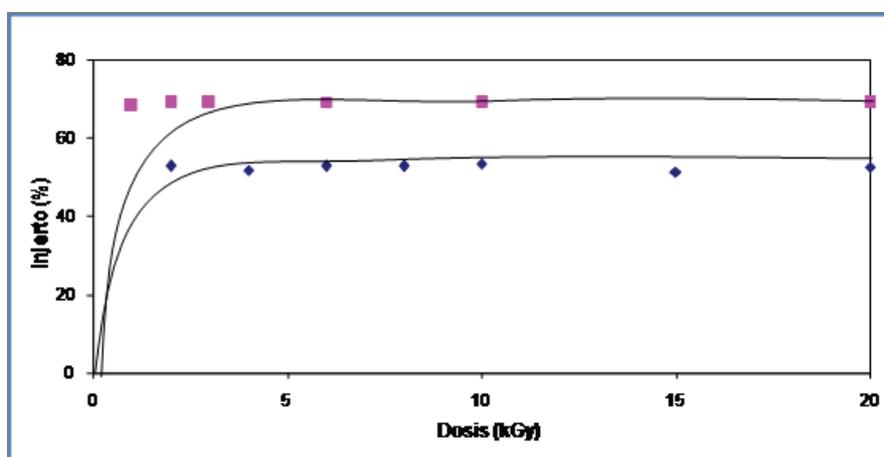


Figura 5.8: Injerto de 4VP con los disolventes (■)agua y (◆)tolueno en la matriz de gel de PAAc, con una intensidad de dosis de 11.3 kGy/h

La selección del disolvente depende de varios parámetros, incluyendo la solubilidad del monómero en el disolvente, las propiedades de hinchamiento de la estructura polimérica en el cual se va a injertar. La miscibilidad de los

disolventes en caso de que sea más de uno, la generación de radicales libres en presencia del disolvente. El % de injerto es mayor en agua, debido a que la radiación ionizante forma $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{H}$ en ésta y son estos radicales principalmente los que inician el proceso de reticulación, sobre todo a intensidades de radiación menores.

5.8. Hinchamiento límite del injerto de 4VP sobre la matriz de gel de PAAc

De las Figuras 5.9 y 5.10 observamos que el comportamiento del hinchamiento límite disminuye con respecto al hinchamiento límite del gel de PAAc, y esto se debe a que tenemos el grupo amina en la 4VP, que es menos hidrofílico, con un par de electrones libres lo que ocasiona que este forme puentes de hidrogeno, al igual que el PAAc, con el grupo carboxílico. Pero el hinchamiento límite se observa en un tiempo de 20 a 22h, menor que el observado para el gel de AAc, debido a las cadenas libres de 4VP injertadas en el gel de PAAc. La disminución del tiempo de hinchamiento en el equilibrio es importante, ya que uno de los objetivos de la formación del sistema tipo peine es el de disminuir el tiempo de respuesta. En nuestro caso, éste disminuye de 48 a 22 h.

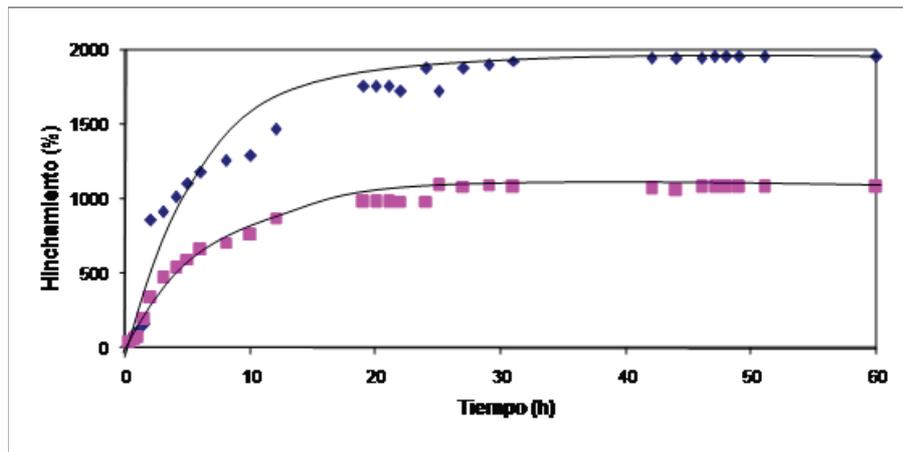


Figura 5.9: Hinchamiento límite del gel tipo peine $\text{PAAc}_{gel-g-4VP}$ con una intensidad de dosis de 7.3kGy/h con un % de injerto de 20% (◆) y 53% (■)

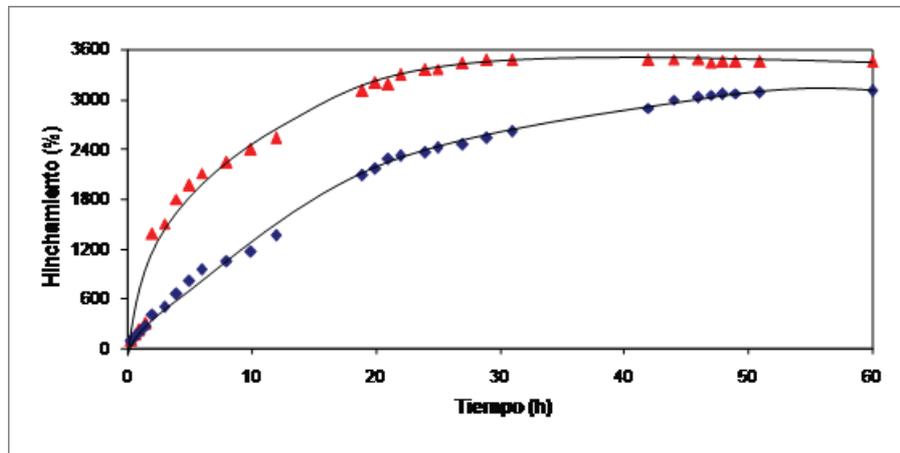


Figura 5.10: Hinchamiento límite del gel tipo peine PAAc-g-4VP con una intensidad de dosis de 11.3 kGy/h, con un % de injerto de 18% (▲) y 22% (◆)

Observamos que al variar la intensidad de dosis, no afecta el tiempo de hinchamiento, este debe depender del % de injerto solamente.

5.9. pH crítico del gel tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP, con diferentes intensidades

En la Figura 5.11 observamos el pH crítico del gel tipo peine PAAc-g-4VP, donde se observa que independientemente tanto la intensidad de dosis, como el disolvente (agua o tolueno), el pH crítico se desplaza a pH más altos de alrededor de 5.5 con respecto al del gel de PAAc el cual se encontró a 4.5, debido a la interacción del grupo N: de la 4VP, con el grupo COOH del AAc, que forman puentes de hidrogeno y se traslapa con el pH crítico de la 4VP que se encuentra en 5.1.

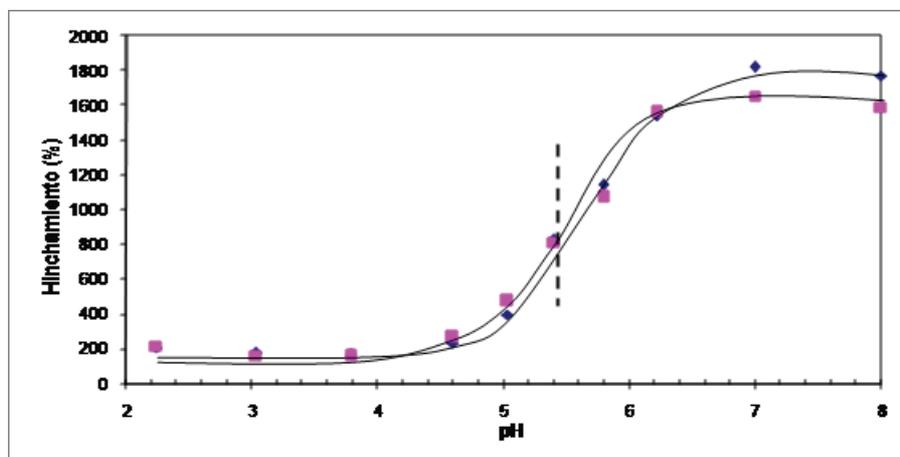


Figura 5.11: pH crítico del gel tipo peine PAAc_{gel-g-4VP} con 20(■) y 53(◆) % de injerto

5.10. Reversibilidad al pH del gel tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP

La Figura 5.12 presenta la reversibilidad al pH de los hidrogeles tipo peine de PAAc-g-4VP y como se puede observar, el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles tipo peine aumenta cuando el valor de pH esta por encima que su pH crítico (pH=5.5). Por otro lado, cuando el pH de la solución es más bajo que pH crítico, disminuye, por lo que el hidrogel se colapsa. La reversibilidad del sistema tipo peine es tan buena como la del gel de PAAc solo.

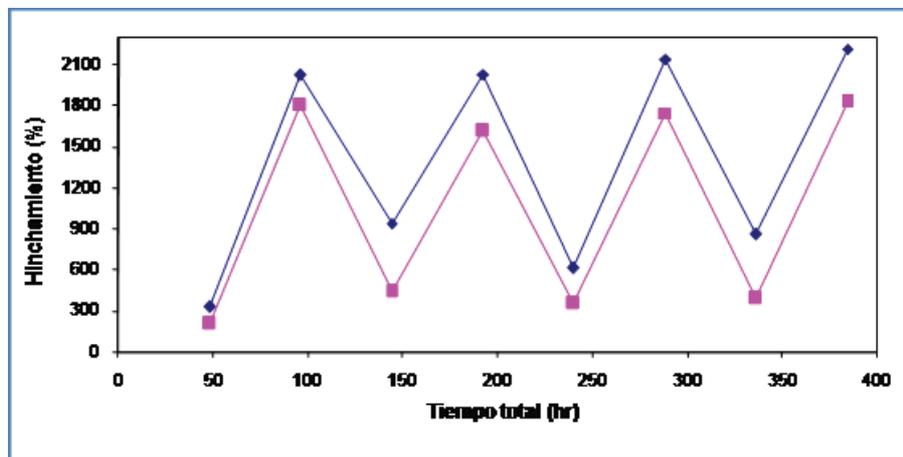


Figura 5.12: Reversibilidad al pH del gel tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP a pH de 2.1 y de 8.0

5.11. Calorimetría diferencial de barrido de los hidrogeles tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP

Para comparar los cambios que presenta el PAAc al ser injertado se obtuvieron tres termogramas: PAAc, PAAc_{gel}-g-4VP irradiado a 15kGy, con 25 % de injerto y PAAc_{gel}-g-4VP irradiado a 5kGy, con 20 % de injerto.

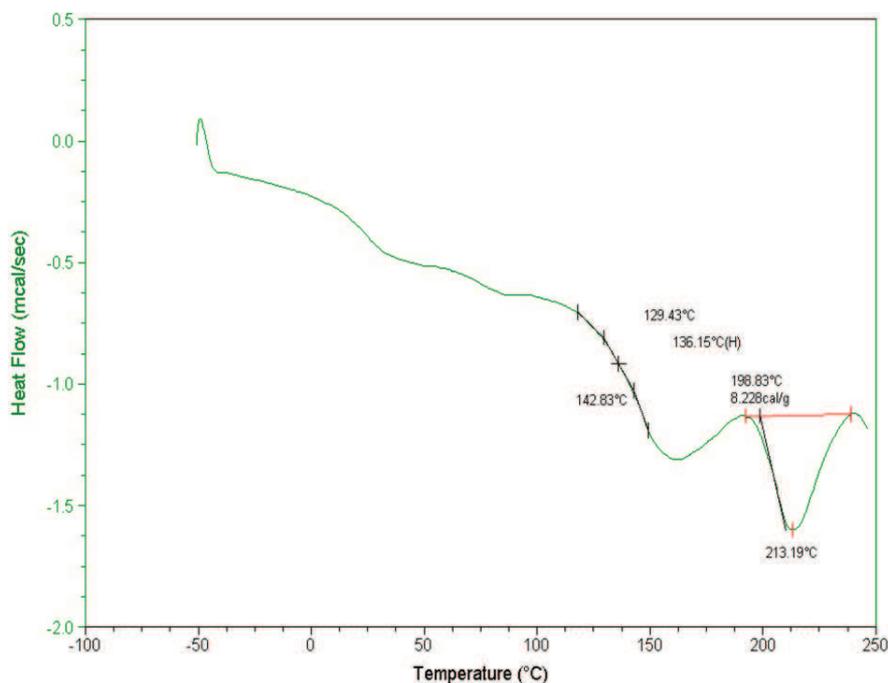


Figura 5.13: Termograma de DSC para PAAc

La Tg para el PAAc_{gel} testigo se encuentra en un valor de 142°C (Fig. 5.13), mientras que injertado se desplaza a 119 o 138°C dependiendo del % de injerto y de la dosis.

Las muestras injertadas (PAAc_{gel}-g-4VP) fueron caracterizadas mediante calorimetría diferencial de barrido; el hidrogel tipo peine PAAc-g-4VP irradiado a 15 kGy (25 % de injerto) Fig. 5.14 presenta una temperatura de transición vítrea de 119.4°C, mientras que a menores dosis, en este caso 5kGy (20 % de injerto), la Tg se acerca más a la Tg del gel de PAAc en esta caso a 138°C (Fig. 5.15), con lo cual podemos concluir que a mayor % de injerto hay una

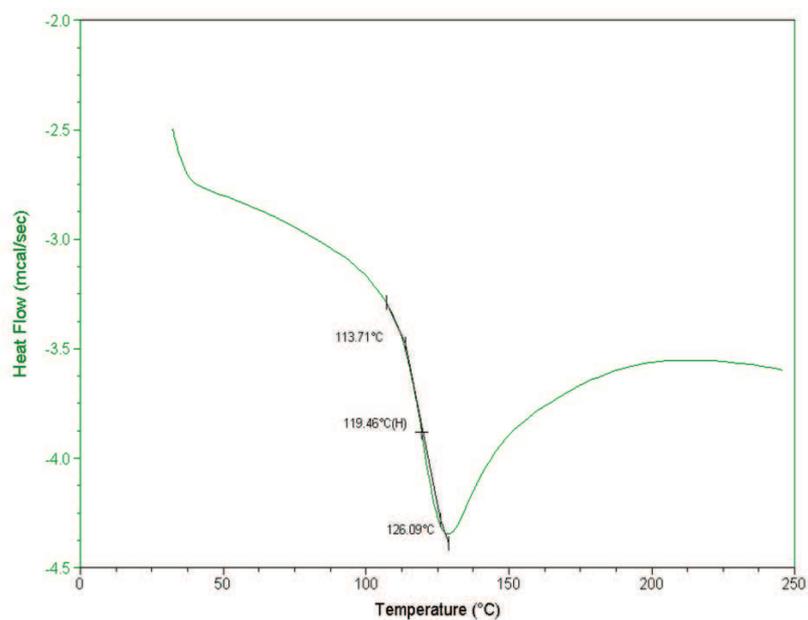


Figura 5.14: Termograma de DSC para hidrogel tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP con 25 % de injerto irradiado a 15kGy

disminución en el valor de T_g, ya que se tiene en el sistema la 4VP.

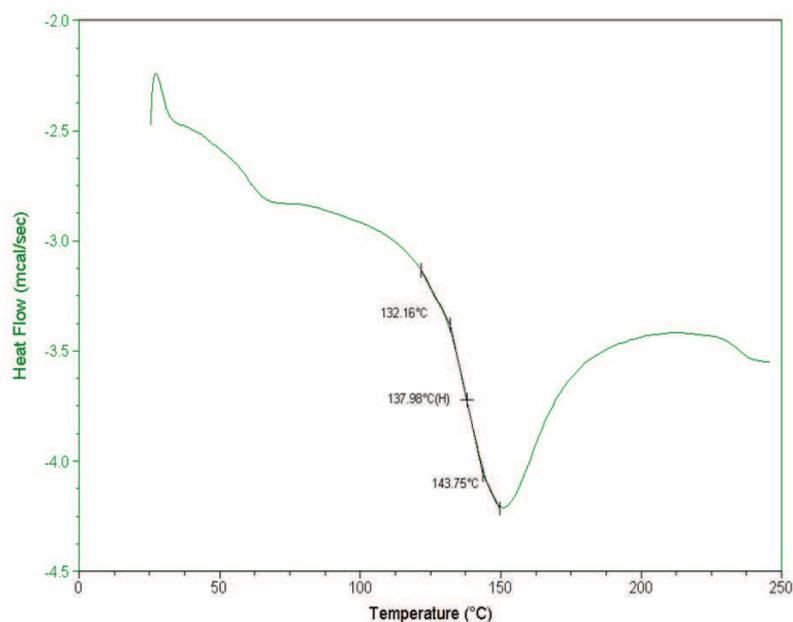


Figura 5.15: Termograma de DSC para hidrogel tipo peine $\text{PAAc}_{gel}\text{-g-4VP}$ con 20 % de injerto, irradiado a 5kGy

5.12. Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico para el PAAc_{gel} presenta una temperatura de descomposición de 215°C a un 10 % en pérdida de peso y un residuo de 17.3 % a 600°C. Mientras que para los injertos ($\text{PAAc}_{gel}\text{-g-4VP}$) con un 70 % de injerto la temperatura de descomposición esta a 251°C y un residuo de 40.6 % a 600°C y con un 52 % de injerto, la temperatura de descomposición se encuentra en 231°C y un residuo de 24.1 % a 600°C. Se observa una temperatura de descomposición en aproximadamente 230°C para el ácido acrílico debida a la eliminación del $-\text{COOH}-$ en forma de CO_2 y una segunda en aproximadamente 415°C debida a la descomposición del sistema.

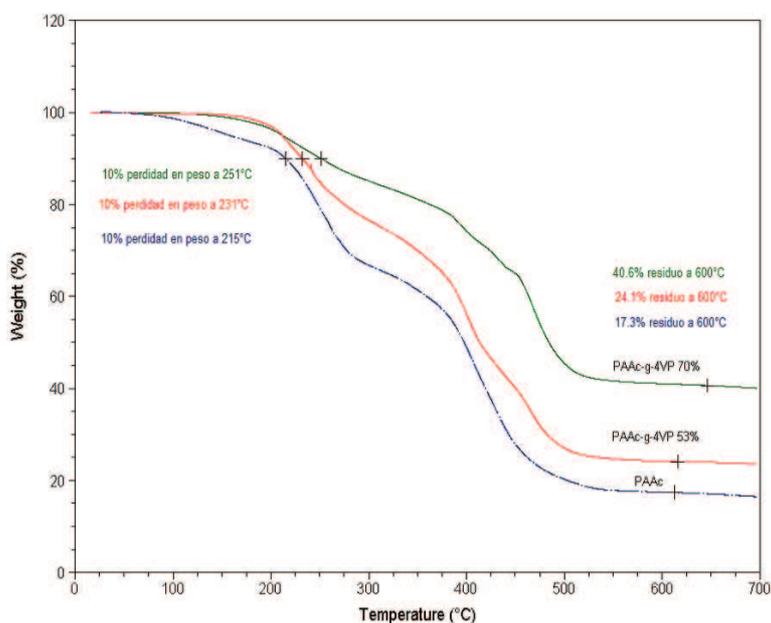


Figura 5.16: TGA para PAAc, PAAc_{gel}-g-4VP con 53 y 70 % de injerto

5.13. Espectroscopía de infrarrojo de la matriz de PAAc, 4-vinilpiridina y del hidrogel tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP

En la Figura 5.17 se muestra la comparación de los espectros FTIR-ATR entre el PAAc, 4VP y del hidrogel tipo peine de PAAc(_{gel})-g-4VP. Con ello se pretende mostrar los cambios presentados en la matriz y en el injerto. La asignación de las principales señales de cada espectro se encuentran consignadas en las siguientes tablas (Cuadro 5.1)(Cuadro 5.2)(Cuadro 5.3).

El análisis de las bandas de absorción de cada espectro indica que en el sistema PAAc_{gel}-g-4VP se conservan predominantemente algunas señales características como la del ácido carboxílico (O=C-O-H sobre 3365-2500 y 1700 cm⁻¹,), el grupo piridina (sobre 3075-3030 y 1638,1550,1448 cm⁻¹) la parte vinilica no se presenta en el espectro debido a que los enlaces insaturados desaparecen en el proceso de polimerización.

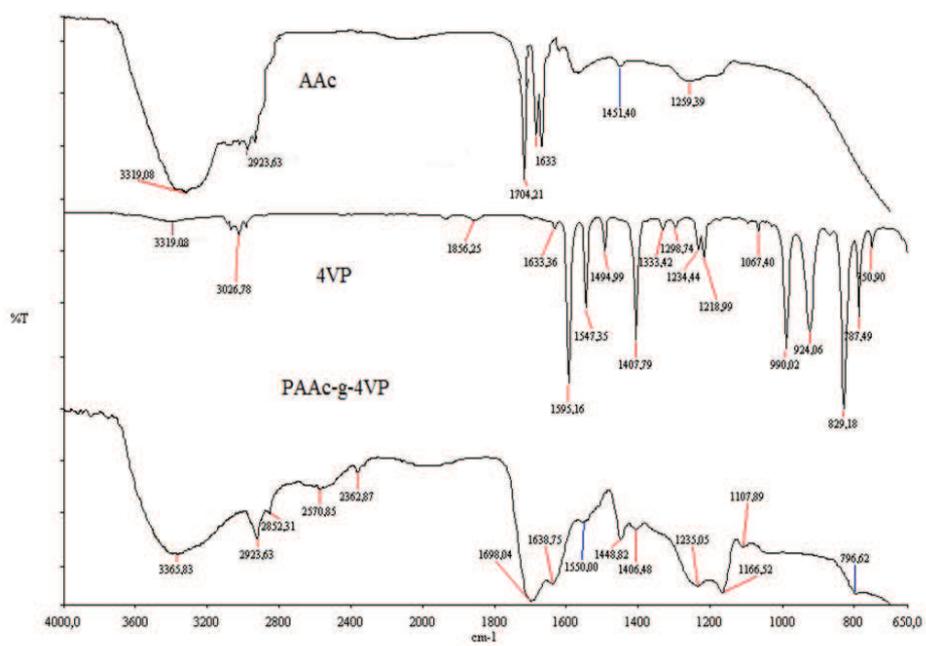


Figura 5.17: Espectro de infrarrojo de los polímeros de AAc, 4VP y del hidrogel tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP

Grupo funcional	No. de onda cm^{-1}	Vibración asignada
Metilenos	2923	ν_{as} -C-H-
	1451	δ -C-H-
Carbonilo	1704	ν -C=O
Acido	3319- 2700	ν -OH
	1259	δ -OH

Cuadro 5.1: Asignación de las bandas más representativas del infrarrojo de Poliácido acrílico (PAAc).

Grupo funcional	No. de onda cm^{-1}	Vibración asignada
Anillo piridina	3026	ν_{as} -C-H-
	1856	δ -C-H-
	1633	δ -C-H-
	1595	ν C=C ν C=N
	1494	ν C=C
	924	ν C=C
	829	ν C-N
	1259	ν C=C

Cuadro 5.2: Asignación de las bandas más representativas del infrarrojo de 4-vinilpiridina (4VP).

5.14. Microscopía electrónica de barrido de la matriz de PAAc y del hidrogel tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP

En la Figura 5.18 se observan las fotografías de microscopía electrónica de barrido del gel de PAAc, a diferentes ampliificaciones. Esta técnica nos muestra la morfología, en el cual se puede hacer un comparativo de los cambios morfológicos que presenta el gel antes y después de ser injertado el monómero de 4VP.

Como se puede apreciar el gel de PAAc no presenta una arquitectura porosa homogénea debido a la alta hidrofiliidad del gel y el contenido de agua absorbida que se tiene en la estructura aun cuando ésta se encuentra lo más seca posible.

Grupo funcional	No. de onda cm^{-1}	Vibración asignada
Metilenos	2923	$\nu_{as}\text{-CH}_2\text{-}$
	1451	$\delta\text{-CH}_2\text{-}$
Carbonilo Acido	1704	$\nu\text{C=O}$
	3319- 2700	νOH
Piridina	1259	
	3020	$\nu_{as}\text{-C-H-}$
	2852	$\nu_{as}\text{-C-H-}$
	1638	$\delta\text{-C-H-}$
	1550	$\nu\text{C=C } \nu\text{C=N}$
	1448	$\nu\text{C=C}$
	829	$\nu\text{C-N}$
	1259	$\nu\text{C=C}$

Cuadro 5.3: Asignación de las bandas más representativas del infrarrojo del injerto $\text{PAAc}_{gel}\text{-g-4VP}$ tipo peine.

La morfología interna de los hidrogeles tipo peine es sensiblemente diferente al gel de PAAc, pues se observa una estructura reticular más homogénea y las ramificaciones o cadenas laterales de 4VP y a que el sistema es ahora menos hidrofílico.

5.15. Inmovilización de Cu^{2+} en el sistema polimérico tipo peine $\text{PAAc}_{gel}\text{-g-4VP}$

Como un resultado preliminar a un estudio futuro, se cuantificó el % de Cu^{2+} inmovilizado en una muestra del sistema tipo peine con un 20 % de injerto. Esta técnica fue de gran utilidad para cuantificar la inmovilización de Cu^{2+} en el sistema polimérico tipo peine. Para esto se realizó una curva de calibración de CuCl_2 , con un $\text{pH}=4.2$ y a una longitud de onda de 740 nm. En la curva de calibración, Figura 5.20, del CuCl_2 muestra un grado de correlación aceptable. Por lo que el método es apropiado para realizar la cuantificación. Con la ayuda de esta curva se determinó la cantidad de Cu^{2+} en el sistema $\text{PAAc}_{gel}\text{-g-4VP}$ con un 20 % de injerto y una intensidad de radiación de 7.3kGy/h, se encontró que se inmoviliza alrededor de 20 mg de Cu^{2+} /g de muestra de $\text{PAAc}_{gel}\text{-g-4VP}$.

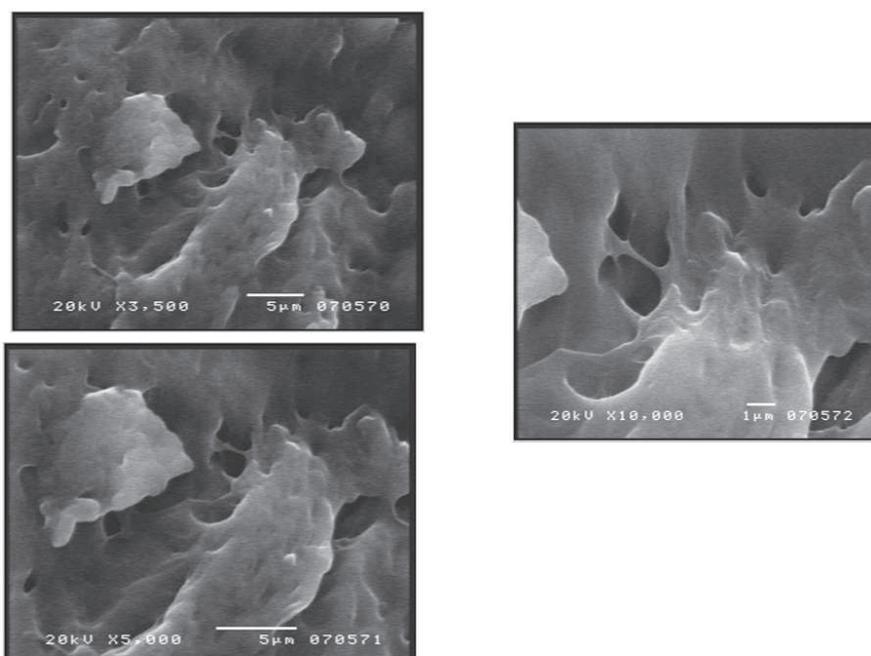


Figura 5.18: Vista transversal con diferentes aumentos: 3,500, 5,000 y 10,000 de la microscopía electrónica de barrido del gel de PAAc con 94 % de reticulación

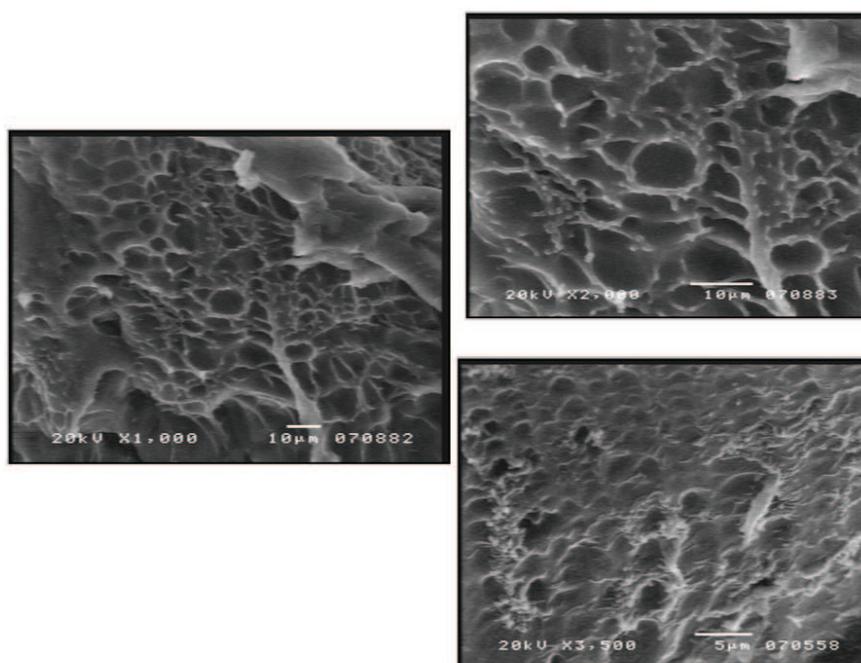
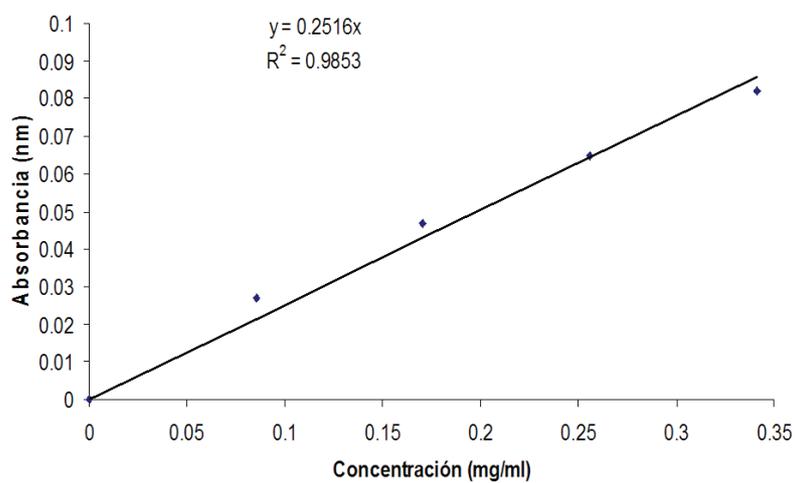


Figura 5.19: Vista transversal con diferentes aumentos: 1,000, 2,000 y 3,500 de la microscopía electrónica de barrido del gel de PAAc_{gel}-g-4VP con 25 % de injerto

Figura 5.20: Curva de calibración de Cu^{2+}

Capítulo 6

Conclusiones

Se logró sintetizar tanto el hidrogel de PAAc que sirvió como matriz para el injerto, como los hidrogeles tipo peine PAAc_{gel}-g-4VP, a través del método de irradiación directa, con radiación gamma.

El método con mayor eficiencia fue cuando se formó un hidrogel de PAAc a una dosis de 10 kGy y el injerto de PAAc_{gel}-g-4VP a una dosis de 5 a 20 kGy, con excelente % de injerto, del orden de 20 %, y utilizando como disolvente para la 4VP, el tolueno debido a que en la inmovilización de Cu se requiere % de injerto de 4VP pequeños para formar el compuesto de coordinación, ya que el mecanismo de inmovilización se lleva a cabo principalmente por interacción iónica con los COOH del PAAc y el N de la piridina.

El copolímero de injerto alcanza en 22 h el hinchamiento límite mientras que la matriz de PAAc_{gel} lo alcanza en 48 h, por lo que se cumplió el objetivo de que la respuesta al pH fuera más rápida.

La relación de hinchamiento depende del porcentaje de injerto y a las interacciones tanto intermoleculares como intramoleculares de las cadenas poliméricas injertadas, y del pH con que se lleve a cabo el hinchamiento.

El injerto de 4VP se comprobó mediante FTIR-ATR, observándose la presencia de las bandas de los grupos característicos sobre la matriz de PAAc.

El análisis térmico nos permitió corroborar los injertos realizados y la estabilidad térmica.

La Microscopía Electrónica de Barrido muestra los cambios morfológicos que se producen al inyectar la 4VP en el gel de PAAc.

Se logró la inmovilización de Cu^{2+} con el sistema tipo peine $\text{PAAc}_{gel}\text{-g-4VP}$, faltando hacer estudios más amplios y comparar con la inmovilización en otras sustancias, así como su liberación del mismo y la reversibilidad del sistema.

Bibliografía

- [1] Gil E.S., Hudson S.M.; *Prog. Polym. Sci.*; **2004**; 29, p 1173
- [2] Rivas B.L., Quilodrán B., Quiroz E.; *Journal of Applied Polymer Science.*; **2004** 92, p 2908
- [3] El-Hag Ali, A.; Shawky, H.A.; Abd El Rehim, H.A.; Hegazy, E.A. *European Polymer Journal.*; **2003** 39, p 2337
- [4] Katime I. A.; "Hidrogeles inteligentes"; XXII Congreso Latinoamericano de Química y XXI Jornadas Chilenas de Química.; **1996**
- [5] Katime I. A.; "Liberación de fármacos empleando hidrogeles de ácido acrílico/metacrilato de metilo"; XI Congreso Nacional de Química.; **1998**
- [6] Cedillo G.; **1997**, Películas poliméricas de cristales líquidos por medios de injertos. Tesis de Licenciatura, FES Zaragoza UNAM.
- [7] Rusel K.; *Prog. Polym. Sci.*; 2002; 27, p 1007-1038
- [8] Chapiro; **1962**, Radiation Chemistry of polymeric systems, Interscience, New York
- [9] Navarrete M., Cabrera L.; **1993** "Introducción al estudio de los radioisotopos"; Segunda edición.;
- [10] Güven, O.; "Crosslinking and Scission in Polymer", Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, **1990**
- [11] Hoffman A.S.; *Macromol. Symp.*; **1995**; 98, p 645
- [12] Eun Seok G., Hundson, S.M.; *Prog. Polym. Sci.*; **2004**; 29, p 1173
- [13] Plate N.A., Shibayev V.P.; *Polymer. Science USSR.*; **1971**; 13, p 466

- [14] Brandrup, J., Immergut, E.H.; Polymer Handbook, 2da Edición, John Wiley & Sons, New York; **1975**, p II-113
- [15] Lid, D.R.; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87va. Edición, Taylor & Francis, New York; **2006**, p 3-8
- [16] Palacios G.O.; "Funcionalización de películas de PTFE mediante el injerto de NIPAAm y AAc **2004**"; Tesis de doctorado. ICN, UNAM.
- [17] Pinkran, V.T., Snowden, M.J., Mitchell, J.C., *Langmuir.*; **2003**; *19*, p 585
- [18] Stevens, M.P.; Polymer Chemistry; University of Hartford, New York; **1999**, p 4
- [19] McNaughton J.L.; Mortimer C.T.; Calorimetría Diferencial de Barrido"; **1975**.
- [20] "<http://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr>
- [21] Silverstein M.R.; "Spectrometric identification of organic compounds"; Sixth Edition **1996**, Chapter 3.
- [22] Cervera F.E.; Colección de espectros de infrarrojo"; Química Analítica Instrumental II; **2003**.
- [23] Illescas F.J.; "Hidrogeles de PAAc tipo peine, sintetizados mediante radiación gamma y estudio de sus propiedades de sensibilidad al pH y a la temperatura"; **2008** Tesis de Maestría.
- [24] Briones M.M "Formaciones de de redes interpenetrantes de poli(ácido acrílico) y poli(N-isopropilacrilamida), mediante radiación gamma"; **2006** Tesis de Licenciatura
- [25] Ribas, B.L., Villegas, S., J. Appl. Polym. Sci. **2003**, *90*, 3356.
- [26] Bartulín, J., Ribas, B.L., Péric, I.M., Angne, U., Bol. Soc. Chil. Quim., **1985**, *30*, 3. 292, p 214
- [27] Harris, D.C., Análisis Químico Cuantitativo 2da Edición, Editorial Reverté S.A. p 499
- [28] Burillo G., Bucio E., Arenas E., Lopez GP.; *Macromol. Mater. Eng.*; **2007** *292*, p 214