



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**INJERTO DE N-VINILCAPROLACTAMA Y
N-VINILIMIDAZOL SOBRE POLIPROPILENO PARA
APLICACIONES BIOMEDICAS.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ZAVALA LAGUNES EDGAR



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO

VOCAL: **Profesor:** SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

SECRETARIO: **Profesor:** EMILIO BUCIO CARRILLO

1er. SUPLENTE: **Profesor:** RODOLFO RRUIZ TREJO

2° SUPLENTE: **Profesor:** NESTOR NOE LOPEZ CASTILLO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

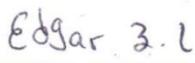
LABORATORIO DE QUÍMICA DE RADIACIONES EN MACROMOLECULAS,
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Emilio Bucio Carrillo

SUSTENTANTE:



Edgar Zavala Lagunes

Los resultados de esta tesis se presentaron en los siguientes congresos:

Synthesis of stimuli-responsive biomaterial containing poly(N-vinylcaprolactam) and poly(N-vinylimidazole) onto polypropylene films. **Edgar Zavala-Lagunes**, J. Carlos Ruiz-Bucio, Emilio Bucio. 13th "TIHANY" SYMPOSIUM ON RADIATION CHEMISTRY. August 29-September 3, Balatonalmádi, Hungary

Synthesis of thermo responsive polymers containing N-vinylcaprolactam and vinylimidazole onto polypropylene films. **Edgar Zavala-Lagunes** and Emilio Bucio. 250th ACS National Meeting, August 16-20, 2015, Boston, MA USA.

Biomateriales estímulo sensibles que contiene N-vinilcaprolactama y N-vinilimidazol sobre membranas de PP. **Edgar Zavala-Lagunes**, Emilio Bucio. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas 5 Congreso Nacional. Junio 15-17, 2015. Ciudad de México.

Reconocimientos

La "International Irradiation Association Scientific", otorgó el premio "Potential applications of the research and its relevance to the irradiation community". Al trabajo "SYNTHESIS OF STIMULI-RESPONSIVE BIOMATERIAL CONTAINING POLY(N-VINYLCAPROLACTAM) AND POLY(N-VINYLMIDAZOLE) ONTO POLYPROPYLENE FILMS" by **Zavala-Lagunes E.** et al. Durante el congreso internacional "13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry", celebrado en Balatonalmádi, Hungría, celebrado del 29 de agosto al 3 de septiembre de 2015.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
3. GENERALIDADES	4
3.1 Interacción de la radiación con la materia	4
3.1.1 Efecto Fotoeléctrico.	4
3.1.2. Efecto Compton	5
3.1.3. Producción de pares.	6
3.1.4 Radiación ionizante.	6
3.1.5 Partículas alfa	7
3.1.6 Partículas beta.	7
3.1.7 Rayos Y	8
3.2 Polímeros y su clasificación	10
3.3 Copolímeros	13
3.3.1 Copolímeros alternantes	13
3.3.2 Copolímeros al azar	13
3.3.3 Copolímeros de bloque.	14
3.3.4 Copolímeros de Injerto.	14
3.4. Métodos de obtención de copolímeros de injerto mediante radiación ionizante.	15
3.4.1 Método Directo	15
3.4.2 Método de Pre-irradiación	15
3.4.3. Método de pre-irradiación oxidativa.	16
3.5 Copolímeros de injerto binario en uno y dos pasos	18
3.6. Factores que controlan el proceso de injerto	19
3.6.1 Efecto de la intensidad de radiación	19
3.6.2 Efecto de la dosis	19
3.6.3 Efecto de la temperatura.	19
3.6.4 Efecto de la concentración.	19
3.6.5 Efecto del disolvente.	20
3.7 Técnicas de caracterización.	20
3.7.1 Calorimetría Diferencial de Barrido	20
3.7.2 Análisis Termogravimétrico.	21

3.7.3	Ángulo de contacto.	22
3.7.4	Espectroscopia de Infrarrojo.	23
3.7.5	Hinchamiento Límite.	24
3.8	Polímeros inteligentes.	25
3.8.1	Polímeros Termo-sensibles.	25
3.8.2	Polímeros pH-sensibles.	25
3.9	Polipropileno.	26
3.10.	Tolueno.	28
3.11	Heptano.	30
3.12.	N-vinilcaprolactama.	30
3.13.	Poli(N-vinilcaprolactama).	31
3.14	N-vinilimidazol.	32
4.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.	33
4.1	Reactivos y materiales.	33
4.2	Síntesis de PP-g-NVIM por método directo.	33
4.2.1	Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto.	35
4.2.2	Influencia de la concentración de monómero en el rendimiento de injerto.	36
4.3	Síntesis de PP-g-NVIM por método de preirradiación oxidativa.	36
4.3.1.	Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto.	37
4.3.2.	Influencia de la concentración en el rendimiento de injerto.	38
4.3.3.	Influencia de la temperatura en el rendimiento de injerto.	38
4.3.4	Influencia del tiempo en el rendimiento de injerto.	39
4.4	Síntesis de PP-g-NVCL.	39
4.4.1	Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto.	41
4.4.2.	Influencia de la concentración en el rendimiento de injerto.	42
4.4.3.	Influencia de la temperatura en el rendimiento de injerto.	42
4.4.4	Influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de injerto.	43
4.5	Síntesis de (PP-g-NVIM)-g-NVCL.	44
4.6	Síntesis de (PP-g-NVCL)-g-NVIM.	44
4.7	Síntesis de PP-g-(NVIM-co-NVCL).	45
4.8	Hinchamiento limite.	46
4.9	Caracterización por Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).	46
4.10	Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA).	47

4.11 Caracterización por ángulo de contacto.....	47
4.12 Caracterización por Infrarrojo.....	48
4.13 Determinación de la LCST por hinchamiento límite.	49
4.14 Determinación de la LCST por DSC	49
4.15 Determinación de pH crítico por hinchamiento.	50
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
5.1 Síntesis de PP-g-NVIM por método directo.	52
5.1.1 Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método directo.....	53
5.1.2 Influencia de la concentración de monómero en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método directo.	54
5.1.3 Caracterización por Infrarrojo para PP-g-NVIM por método directo.	55
5.1.4 Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para PP-g-NVIM por método directo.....	56
5.1.5. Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA) para PP-g-NVIM por método directo.	57
5.1.6 Hinchamiento límite para PP-g-NVIM por método directo.	58
5.1.7 Caracterización por ángulo de contacto para PP-g-NVIM por método directo.	59
5.2 Síntesis de PP-g-NVIM por método de preirradiación oxidativa.....	60
5.2.1 Influencia de la concentración en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.....	61
5.2.2 Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.	62
5.2.3 Influencia de la temperatura en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.....	63
5.2.4 Influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.	64
5.2.5 Caracterización por Infrarrojo para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.....	65
5.2.6 Caracterización por Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.	66
5.2.7 Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA) para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.	67
5.2.8 Hinchamiento límite para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.	68

5.2.9 Caracterización por ángulo de contacto para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.	69
5.2.10 Comportamiento pH sensible del sistema PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.	70
5.3 Síntesis de PP-g-NVCL.	71
5.3.1 Elección del disolvente.	72
5.3.2 Influencia de la concentración en el rendimiento de injerto del PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.	74
5.3.3 Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.	75
5.3.4 Influencia de la temperatura en el rendimiento de injerto para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.	76
5.3.5 Influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de injerto para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.	77
5.3.6 Caracterización por Infrarrojo para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.	78
5.3.7 Caracterización por Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.	79
5.3.8 Caracterización por Análisis Termogravimétrico. (TGA) para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.	80
5.3.9 Hinchamiento límite para PP-g-NVCL por el método de pre-irradiación oxidativa.	81
5.3.10 Caracterización por ángulo de contacto para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.	82
5.3.11 Determinación de la LCST para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.	83
5.4 Síntesis de (PP-g-NVIM)-g-NVCL.	84
5.5 Síntesis de (PP-g-NVCL)-g-NVM.	85
5.6 Síntesis de PP-g-(NVIM/NVCL).	86
5.7 Caracterización por Infrarrojo de copolímeros de injerto binarios en uno y dos pasos.	87
5.8 Caracterización por Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) de copolímeros de injerto binarios en uno y dos pasos.	88
5.9 Caracterización por Análisis Termogravimétrico. (TGA) de copolímeros de injerto binarios en uno y dos pasos.	89
5.10 Hinchamiento límite de copolímeros de injerto binarios en uno y dos pasos.	90

5.11 Caracterización por ángulo de contacto de copolímeros de injerto binarios en uno y dos pasos.	91
5.12 Determinación de LCST de (PP-g-NVCL)-g-NVIM (22 y 34% respectivamente).	93
5.13 Determinación del pH crítico de copolímeros de injerto binarios.	94
5.14 Cambio de color de los sistemas sintetizados en comparación con PP.	95
6. CONCLUSIONES	97
7. REFERENCIAS	99

1. INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son materiales que se caracterizan por ser compatibles con el cuerpo humano y pueden acoplarse a él sin causar daños severos.

Los polímeros estímulo sensibles poseen una propiedad única de respuesta a cambios a su ambiente. El uso de polímeros estímulo sensibles para la fabricación de una variedad de materiales con respuesta a la temperatura es un área prometedora porque sus aplicaciones incluyen numerosas áreas como liberación de fármacos, ingeniería de tejidos, separación de biomoléculas y sensores. (Teotia et al, 2015) algunos ejemplos de compuestos que presentan una respuesta a la temperatura son la poli(N-isopropil acrilamida) PNIPAAm (Costa et al, 2015) y la poli(N-vinil caprolactama) (PNVCL) (Ferraz et al, 2014). Las cadenas de los polímeros pH-sensibles usualmente tienen grupos ionizables, como ácidos carboxílicos y grupos amino. Sistemas de rápida respuesta se pueden utilizar en el desarrollo de sistemas de administración de fármacos orientados a tratar tumores. Algunos ejemplos de compuestos que presentan una respuesta al pH son la poli(4-vinil piridina) (Arenas et al, 2012), el poli(N,N'-dimetilaminoetilmetacrilato) (Paris y Quijada, 2010) y el poli(vinilimidazol) (PNVIM) (Wang et al, 2014).

El polipropileno es un material que ha ganado gran interés debido a que es un polímero barato, tiene buenas propiedades mecánicas, presenta una buena resistencia al calor y es inerte a la mayoría de agentes químicos. Este material se ha implementado mucho en el desarrollo de dispositivos biomédicos.

La N-vinilcaprolactama, presenta una LCST en el rango de 32-34 °C. Estas propiedades la hacen adecuada para su utilización en aplicaciones biotecnológicas como en implantes o en purificación de enzimas, proteínas y en liberación de fármacos.

El N-vinilimidazol tiene la capacidad de unirse a metales como ligando y la capacidad de enlazar el hidrogeno con fármacos y proteínas. Los imidazoles también tienen la capacidad de inhibir enzimas y combatir agentes patógenos

Desde los años 60's se ha utilizado radiación gamma para la modificación de polímeros y la creación de copolímeros para modificar su estructura y así, mejorar sus propiedades, este método tiene ventajas sobre otros métodos de modificación como por ejemplo utilizado agentes químicos, debido a que utilizando radiación no necesitamos un iniciador químico y por lo tanto no existe el riesgo de que queden trazas de compuestos en nuestro material, además de la esterilidad que le brinda al material.

2. OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como objetivos:

1.- Determinar el método, disolvente y condiciones ideales para la síntesis del sistema PP-g-NVCL.

2.- Determinar el método y condiciones ideales para la síntesis del sistema PP-g-NVIM comparando ambos métodos.

3.- Llevar acabo la síntesis del copolímero de injerto binario de los sistemas (PP-g-NVCL)-g-NVIM, (PP-g-NVIM)-g-NVCL, en dos pasos y el sistema PP-g-(NVCL-co-NVIM) en un paso.

4.- Realizar las caracterizaciones de los cinco sistemas mediante: espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), Análisis termogravimétrico (TGA), ángulo de contacto, hinchamiento limite.

5.- Determinar la LCST de los sistemas que contienen NVCL mediante DSC.

3. GENERALIDADES

3.1 Interacción de la radiación con la materia.

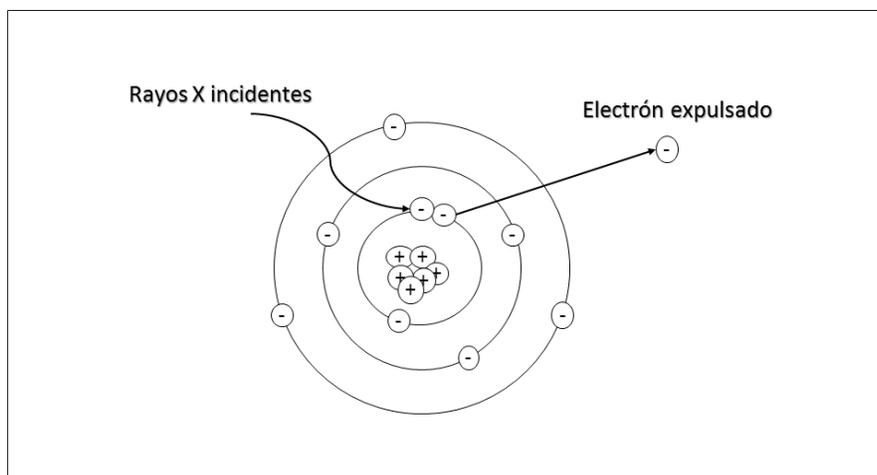
3.1.1 Efecto Fotoeléctrico.

El fotón interacciona con el absorbedor como un paquete de energía que es completamente absorbido. Este efecto tiene lugar cuando se trata de radiaciones 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: $E_{e^-} = E_{\gamma} - E_{e.a.}$

E_{e^-} = Energía del fotoelectrón, E_{γ} = Energía del rayo γ absorbido

$E_{e.a.}$ = Energía de amarre del electrón lanzado.

El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando producción de pares iónicos. El orbital vacante es ocupado por otro electrón proveniente de orbitas exteriores, o sea de niveles superiores de energía, emitiéndose un rayo X con una energía específica, igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones a ambos niveles. Pero, en vez de rayos 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.



Esquema 1. Efecto fotoeléctrico.

3.1.2. Efecto Compton.

Cuando los rayos γ tienen una mayor energía que en el caso previo, no son absorbidos completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvían 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:

$$E_{g2} = E_{g1} - E_{e.a.}$$

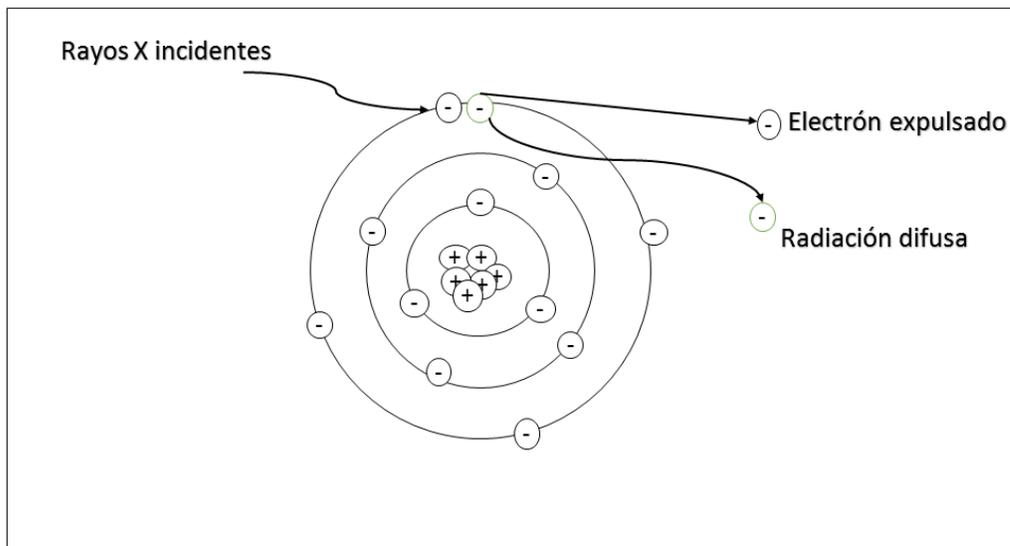
Donde:

E_{g2} = Energía del rayo dispersado.

E_{g1} = Energía del rayo incidente.

$E_{e.a.}$ = Energía de amarre del electrón lanzado.

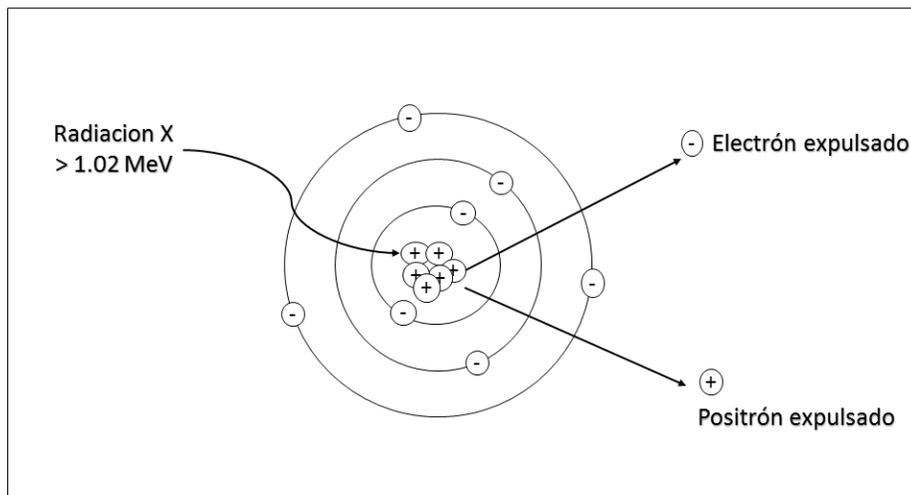
El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger, igual que durante el efecto fotoeléctrico



Esquema 2. Efecto Compton.

3.1.3. Producción de pares.

Cuando la energía de los rayos γ incidentes es muy alta, al ser absorbidos por la materia se transforman 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 ellas ($2 \times 0.51 = 1.02$ MeV). Si la energía de los rayos γ iniciales 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 ahora 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. (Navarrete, 1992)



Esquema 3. Producción de pares.

3.1.4 Radiación ionizante.

La radiación se define como partículas con energía suficiente para provocar la ionización. Si se utiliza un acelerador, todos los iones están calificados como radiación. Por lo tanto, todos los elementos desde el hidrógeno hasta el uranio

pueden ser llamados radiación. En la práctica, los iones pesados como los de neón se utilizan en el campo clínico (Nikjoo et al, 2012)

La interacción de la radiación con la materia se divide a grandes rasgos en dos partes, la primera es la radiación incidente, o, más específicamente, la cantidad de energía depositada en la materia, la segunda es el cambio de la materia debido a la absorción de energía o radiación. Se entienden ambos aspectos de la interacción de la radiación con la materia microscópicamente en términos de colisiones entre la partícula de radiación, las moléculas medianas, y los productos de las colisiones entre los electrones y moléculas. (Hatano et al, 2011)

3.1.5 Partículas alfa.

Las partículas alfa consisten en dos protones y dos neutrones unidos en una partícula idéntica a un núcleo de helio. (Moore, 2014). Los radio isotopos que emiten partículas α disminuyen en cuatro unidades su número de masa y en dos unidades su número atómico. (Navarrete, 1992). En el caso de las partículas α , todas tienen la misma energía para un emisor dado y solo pueden recorrer trayectorias muy cortas, como por ejemplo una partícula α de 3 MeV tiene un alcance de 1.6 cm en aire.

3.1.6 Partículas beta.

Las partículas beta son electrones expulsados desde el núcleo de un átomo radioactivo, estos electrones tienen una carga negativa y son mucho más pequeños que las partículas alfa, de hecho son más de 7000 veces más pequeños que una partícula alfa, debido a que las partículas beta son tan pequeñas son un poco más penetrantes que las partículas alfa, aun así una delgada lamina de aluminio de 2.54 mm puede detener fácilmente las partículas beta. Incluso si no existe algún material que las absorba solo pueden viajar distancias cortas si el medio es aire, perdiendo energía e intensidad en cada parte de su camino. (Arijit et al, 2015).

La energía promedio de las partículas β^- emitidas por una fuente dada, es aproximadamente 1/3 de su energía máxima, y esta es la cifra utilizada para cálculos de la velocidad de emisión y absorción de energía.

3.1.7 Rayos γ .

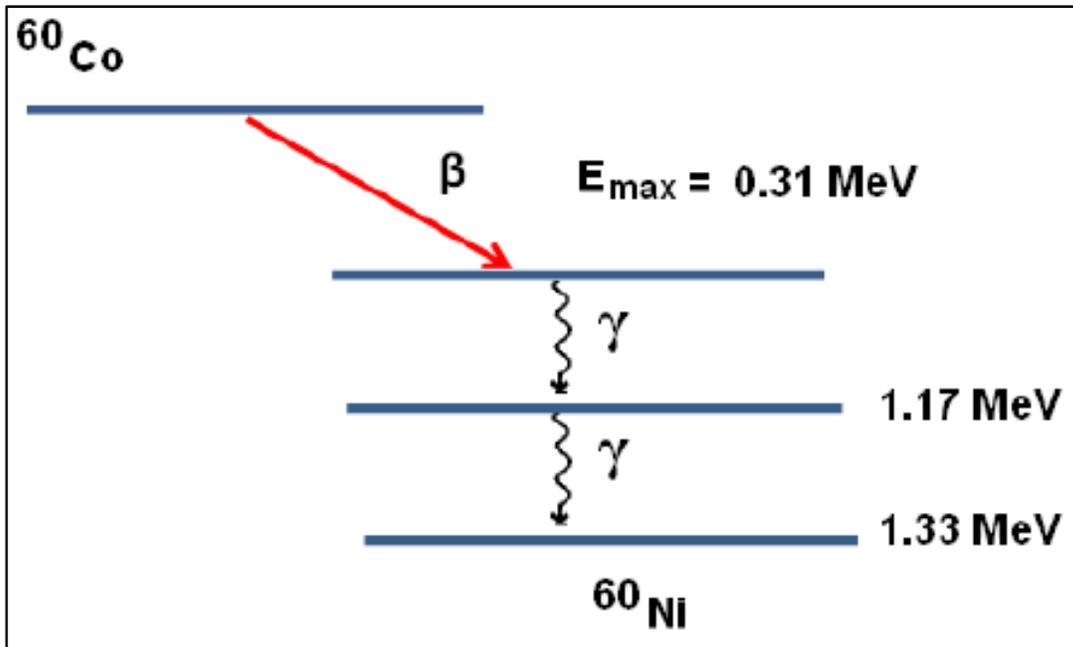
Las ondas electromagnéticas de la zona de frecuencias superiores del espectro electromagnético conocido se llaman rayos gamma. Esta radiación de alta frecuencia se produce en las reacciones nucleares, en los aceleradores de partículas y también como resultado de algunos tipos de decaimiento o desintegración nuclear. (Wilson y Buffa, 2003) cuando los rayos gamma son absorbidos por la materia, su energía es transferida al absorbedor, teniendo lugar los efectos fotoeléctricos, Compton y producción de pares.

Los rayos gamma se forman por la desintegración de fuentes de Cobalto-60 (^{60}Co) o Cesio-137 (^{137}Cs). Entre miles de emisiones gamma solo las emitidas por (^{137}Cs) y ^{60}Co son ideales para el proceso de radiación. La energía de los rayos gamma, en forma de ondas electromagnéticas, es similar a la luz, pero con mayor energía fotónica y una longitud de onda más corta. El ^{60}Co radionúclido se puede producir en un reactor de energía nuclear por la irradiación de ^{59}Co , con neutrones térmicos. El isótopo radiactivo se forma por captura de neutrones según la siguiente ecuación.

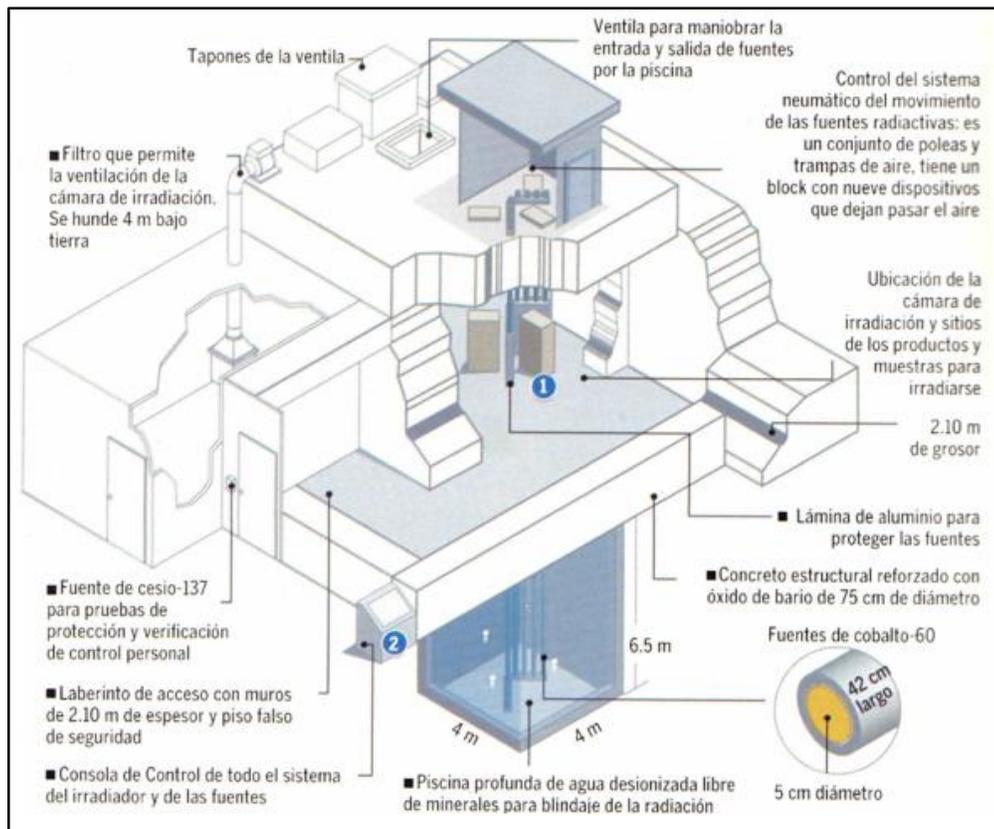


El núcleo inestable de ^{60}Co emite fotones de 1,17 y 1,33 MeV, las fuentes de ^{60}Co radiactivo se componen de pequeños pellets de cobalto que se introducen en tubos de acero inoxidable o de circonio.

En decaimiento de ^{60}Co con una vida media de 5.2714 años a ^{60}Ni estable se muestra en la Figura 4 (Da Silva, 2012).



Esquema 4. Decaimiento de ^{60}Co a ^{60}Ni .



Esquema 5. Gammabeam. 651 PT

3.2 Polímeros y su clasificación.

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión entre sí de moléculas mucho más pequeñas denominadas monómeros, y las reacciones por las que se unen se les llama polimerizaciones. Puede haber cientos de miles de moléculas de monómero unidas en una molécula de polímero y cuando hablamos de un polímero nos interesan materiales cuyos pesos moleculares pueden llegar a cientos de miles. (Odian, 2004)

Existen diferentes reacciones de polimerización como son:

1. Polimerización por adición: Si la molécula entera de monómero pasa a formar parte del polímero, este tipo de polimerización no genera subproductos.
2. Polimerización por condensación: si parte de la molécula de monómero se pierde cuando el monómero pasa a formar parte del polímero, este tipo de polimerización genera subproductos.
3. Polimerización por crecimiento de cadenas: los monómeros pasan a formar parte del polímero de a uno por vez.
4. Polimerización por crecimiento en etapas: en una reacción por crecimiento en etapas, las cadenas en crecimiento pueden reaccionar entre sí para formar cadenas aún más largas. Esto es aplicable a cadenas de todos los tamaños. Existen dos tipos de polimerización por etapas: policondensación y poliadiciones. (Basednjak, 2005)

Una primera clasificación podría establecerse según el origen del polímero, de la siguiente manera:

Polímeros naturales: la mayoría de las sustancias que obtenemos de la naturaleza, sobre todo de los reinos vegetal y animal, son polímeros. Las plantas los sintetizan como materiales de sostén, como la celulosa, que forma la estructura de las plantas, o como el almidón, que es una forma de acumulación de reservas. En el primer caso el monómero es la celulosa, en el segundo es la glucosa, ambas sustancias formadas por hidratos de carbono.

Polímeros sintéticos: Son resultado del tratamiento de monómeros artificiales por medios químicos para obtener polímeros con propiedades modificadas, en relación a la de las sustancias que les sirvieron de origen, como polímeros sintéticos podemos mencionar los plásticos, el caucho sintético, las pinturas y recubrimientos, adhesivos, pegamentos, los materiales textiles sintéticos, las resinas endurecibles, etc.(Leidenger, 1997)

Sin embargo, la clasificación más aceptada se basa en el comportamiento térmico del polímero, es decir, en la termodependencia de sus propiedades; así, tenemos:

Termoplásticos: Para ciertos polímeros, conforme se eleva la temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea T_g o del punto de fusión T_m , encontramos que resulta más fácil formarlos o moldearlos a las formas deseadas. La mayor temperatura debilita los enlaces secundarios (a través de la vibración térmica de las moléculas largas), y las cadenas adyacentes se pueden entonces mover con mayor facilidad cuando se les ajusta a las fuerzas de formado. Si enfriamos entonces el polímero, regresa a su dureza y resistencia original, en otras palabras, el proceso es reversible. Los polímeros que exhiben este comportamiento se conocen como termoplásticos, siendo ejemplos típicos los acrílicos, celulosicos, nylons, polietilenos y el cloruro de polivinilo. (Schmid, 2002)

Elastómeros: Los elastómeros son polímeros amorfos formados por moléculas que poseen un ligero entrecruzamiento espaciado notablemente. Ello les permite moverse entre los puntos de unión y les confiere la propiedad de la elasticidad. Para que esta propiedad permanezca, la configuración espacial debe estar exenta de impedimento estérico, lo que permite una gran cantidad de configuraciones. Un suficiente número de uniones transversales impide el desplazamiento ilimitado de unas moléculas respecto a otras, al tiempo que la ausencia de fuerzas orientadoras en grandes espacios, asegura la elasticidad, y evita el empaquetamiento ordenado que la destruiría.

Las propiedades de los elastómeros se pueden resumir de la siguiente forma:

a) Deben estirarse rápida y considerablemente bajo tensión, alcanzando altos alargamientos (500-1000 %) con pequeña amortiguación.

b) Deben contraerse rápidamente, mostrando el fenómeno de recuperación.

c) Deben recobrar completamente sus dimensiones al liberarse de la tensión, exhibiendo los fenómenos de resiliencia y baja deformación permanente. (Bilurbina y Liesa, 1990)

Termoestables o termofijos: Se definen porque no fluyen por calentamiento o por acción de la presión, por el contrario, se descomponen por acción de la temperatura, perdiendo su estructura química de forma irreversible. Este comportamiento se debe a una estructura con muchos entrecruzamientos que impide los desplazamientos relativos de las moléculas. La estructura normalmente llega a ser reticulada. Esta inestabilidad química frente a la temperatura complica el proceso de manufactura de equipos y piezas con este tipo de polímero, ya que el moldeo con ayuda de la temperatura se puede llevar a cabo de manera efectiva una única vez. La rigidez de la estructura conlleva que el plástico es menos resistente. Esta clase de polímeros es útil cuando se necesita un material rígido que no se deforme en un rango de

temperaturas. Entre estos materiales se destaca el polímero epoxi, el de poliéster, el melamínico, el ureico, el poliuretano y el fenólico. (López, 2014)

3.3 Copolímeros.

La copolimerización permite modificar la estructura y las propiedades de las macromoléculas por incorporación a la cadena polimérica de unidades estructurales diferentes a las del homopolímero (Amenós, 1997). Esta incorporación provoca una alteración de la regularidad estructural, y reduce la cristalinidad. (Amashta et al, 2010)

3.3.1 Copolímeros alternantes.

Los monómeros A y B se disponen de modo alternado a lo largo de la estructura del copolímero. Se designan mediante la siguiente nomenclatura: poli(A-alt-B).



Fig. 1 Copolímeros alternantes.

3.3.2 Copolímeros al azar.

En este tipo de copolímeros las unidades estructurales se disponen al azar unas respecto a otras (Fig. 2). Estos copolímeros se suelen designar mediante la siguiente nomenclatura: poli(A-co-B).



Fig.2 copolímeros al azar.

3.3.3 Copolímeros de bloque.

Son también llamados copolímeros secuenciales. Aquí todas las unidades A y B se agrupan separadamente, formando secuencias homogéneas (Fig. 3). Se pueden formar copolímeros compuestos por varios bloques de unidades monoméricas A o B, por lo que entonces se denominan dibloques, tribloques, tetrabloques, etc.



Fig. 3 Copolímero dibloque.

3.3.4 Copolímeros de Injerto.

A los copolímeros ramificados se les denomina copolímeros de injerto. En ellos las ramificaciones pueden estar distribuidas estadísticamente o de manera regular a lo largo de la cadena principal. Se designan mediante el simbolismo: poli(A-g-B).

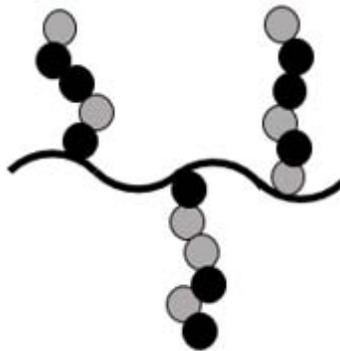


Fig. 4 Copolímero de injerto.

3.4. Métodos de obtención de copolímeros de injerto mediante radiación ionizante.

3.4.1 Método Directo.

Este método es probablemente el más simple, en este caso, el polímero y el monómero se introducen en un reactor y son irradiados simultáneamente. La matriz polimérica se sumerge en el monómero, el cual puede ser un líquido, un vapor o un sólido diluido con un disolvente apropiado e incluso puede tener aditivos y después son expuestos a radiación ionizante. Esta técnica debería llevarse a cabo solamente si el rendimiento de sitios activos proveniente de la matriz polimérica fuera mayor al rendimiento de sitios activos provenientes del monómero, en función de evitar la formación de homopolímero, el cual es la principal desventaja, esto puede reducirse con la adición de monómeros en fase vapor o en bajas concentraciones en un disolvente adecuado, también con la adición de inhibidores como sales de Mohr.

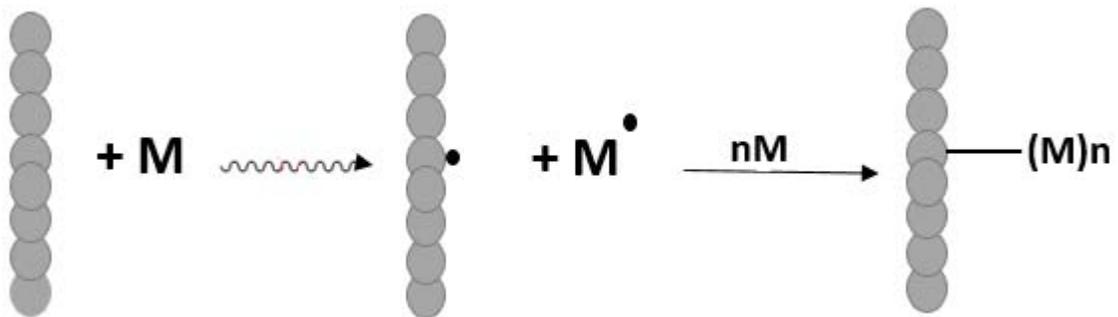


Fig. 5 Método de irradiación directa.

3.4.2 Método de Pre-irradiación.

En este método el polímero es irradiado a vacío o en presencia de un gas inerte, cuando la radiación toca la matriz polimérica esta es ionizada y se forman especies excitadas. Estas especies formadas son radicales libres lo cuales son los sitios activos, si el monómero es introducido en estado líquido, vapor o como solución en un disolvente apropiado, la reacción de polimerización de injerto usualmente

comienza a temperaturas elevadas. La principal ventaja de esta técnica es dado, que el monómero no se expone a radiación, la formación de homopolímero es baja, las desventajas son que los radicales no tienen un tiempo de vida largo, se requiere una atmosfera inerte y el injerto usualmente es lento, además si el polímero es de tipo escisión, se forman pequeños fragmentos y después se forman bloques de polímero en vez del injerto. El grado de injerto depende fuertemente de las condiciones de reacción, como la dosis de pre-irradiación, la concentración de monómero, la temperatura, el tiempo de reacción, el grosor del material y el disolvente cuando éste es utilizado.

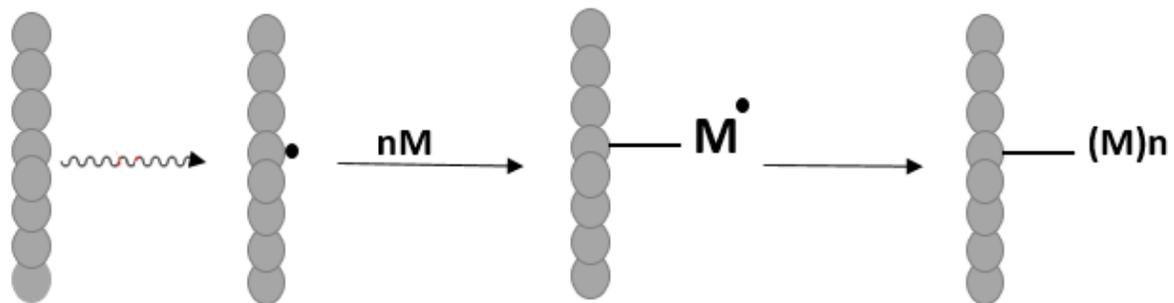


Fig.6 Método de pre-irradiación.

3.4.3. Método de pre-irradiación oxidativa.

El método de pre-irradiación oxidativa o método peroxi/hidroperoxi. En este injerto, las muestras son irradiadas en presencia de aire u oxígeno. Los radicales libres de la matriz polimérica reaccionan rápidamente con el oxígeno formando alquilperóxidos o hidroperóxidos. En un segundo paso, el monómero o una solución que lo contenga, se pone en contacto con la matriz polimérica pre-irradiada y son calentados en ausencia de oxígeno, los peróxidos e hidroperóxidos se rompen hemolíticamente y entonces reaccionan con el monómero. En este caso, el grado de injerto depende de las condiciones mencionadas en el método de pre-irradiación. La principal ventaja de esta técnica es que las muestras pre-irradiadas pueden almacenarse a bajas temperaturas. Las desventajas son que se requieren de altas

temperaturas, largos tiempos de reacción y puede aparecer homopolímero (Contreras et al, 2013)

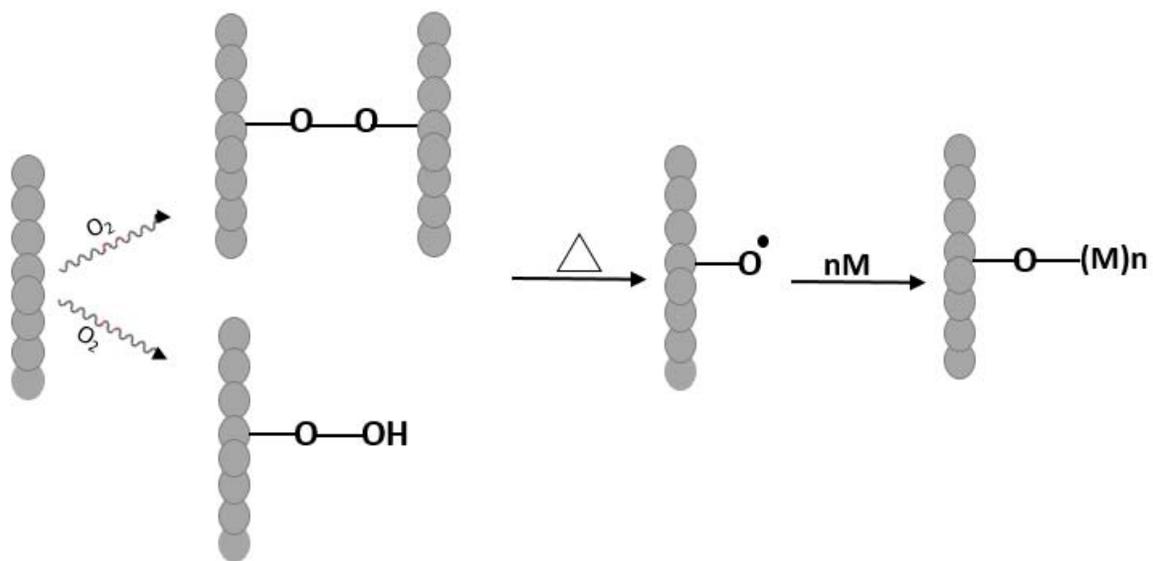


Fig.7 Método de pre-irradiación oxidativa.

3.5 Copolímeros de injerto binario en uno y dos pasos.

Los copolímeros de injerto pueden obtenerse en uno o dos pasos aplicando los métodos directo y de pre-irradiación. Se obtienen ramificaciones de copolímeros al azar cuando el injerto se lleva a cabo cuando en un paso utilizando dos monómeros (Fig.8). Para el método en dos pasos se forman tipos de ramificaciones con un solo monómero (Fig. 9).

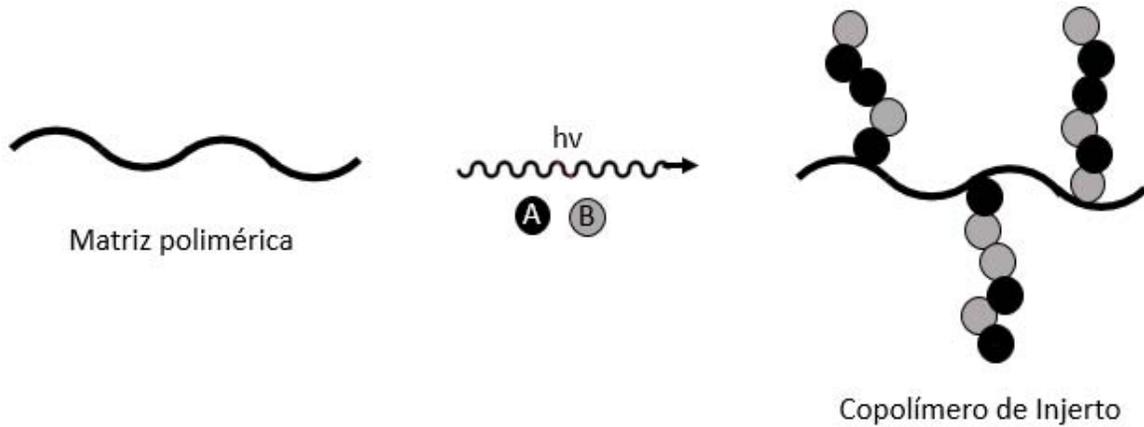


Fig. 8 Síntesis de un copolímero de injerto binario en un paso.

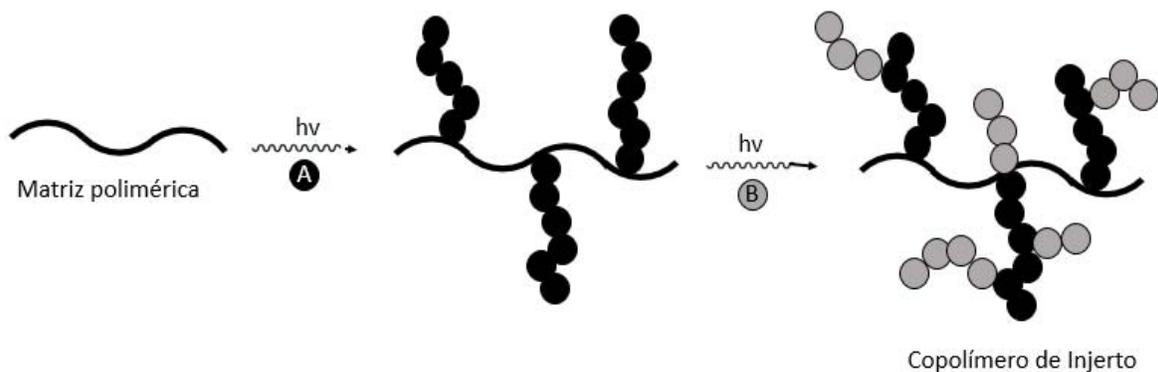


Fig. 9 Síntesis de un copolímero de injerto binario en dos pasos.

3.6. Factores que controlan el proceso de injerto.

3.6.1 Efecto de la intensidad de radiación.

A altas intensidades el rendimiento de injerto por polimerización vía radicales libres decrece debido a la recombinación de los radicales producidos. En muchos casos la relación en la incorporación de radicales en el injerto es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de radiación.

3.6.2 Efecto de la dosis.

A altas dosis de radiación, el rendimiento de injerto incrementa debido a la aceleración en la reacción de injerto. Este efecto depende de las propiedades del monómero y de la intensidad de radiación. La aceleración puede ser causada por el incremento en la viscosidad del sistema causada por un posible decaimiento en la etapa de terminación pero esto no afecta en la velocidad de propagación de la cadena.

3.6.3 Efecto de la temperatura.

La polimerización o grado de injerto incrementa con la temperatura. Pero depende de las propiedades del monómero, cuando se llega a cierta temperatura puede ocurrir la homopolimerización del monómero o la degradación del material injertado o el sustrato polimérico puede ocurrir.

3.6.4 Efecto de la concentración.

La concentración de monómero está en función del tiempo en que el injerto comienza a producirse. La concentración inicial de monómero puede ser seleccionada de acuerdo al método usado, cuando aplicamos el método directo no es adecuado trabajar con concentraciones de monómero mayores de 60% (v/v) para impedir la tendencia a formar homopolímero. En contraste, cuando usamos el método de pre-irradiación la concentración de monómero debe ser alrededor de 50%, ya que a concentraciones más pequeñas la reacción de radicales disponibles en la matriz polimérica arroja rendimientos de injerto muy bajos.

3.6.5 Efecto del disolvente.

Si el sistema polímero-monomero-solvente es irradiado (método directo) es importante que la estructura química del monómero y el disolvente sean similares. En el caso del método de pre-irradiación el monómero debe ser soluble en el disolvente. En ambos casos es importante notar que el disolvente sea miscible con el monómero pero no debe disolver la matriz polimérica ni el injerto. Algunos disolventes como los disolventes fenólicos tienen a absorber la radiación gamma, resultando en una menor cantidad de radicales formados en la matriz polimérica reduciendo el rendimiento de injerto (Luna y Bucio, 2013).

3.7 Técnicas de caracterización.

3.7.1 Calorimetría Diferencial de Barrido.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica muy útil para seguir la evolución de cualquier proceso exo o endotérmico, permitiéndonos determinar parámetros cinéticos y termodinámicos, tales como la entalpía de reacción, la constante de velocidad, la velocidad de polimerización, el orden de reacción, la energía de activación del proceso, la temperatura de transición vítrea del material. Cuando un material experimenta un cambio en su estado físico (fusión, transición cristalina, etc.) o reacciona químicamente tiene lugar una absorción o desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados aumentando la temperatura del material. Basándose en este principio general aparecieron los calorímetros diferenciales de barrido que determinan las entalpias de estos procesos, midiendo el flujo calórico diferencial requerido para mantener la muestra del material y la referencia inerte a la misma temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido tiene muchas ventajas que han contribuido a su amplio empleo, como por ejemplo, tiempo de análisis cortos, sencillez en la preparación de las muestras, utilización en líquidos y sólidos, amplio intervalo de temperatura y una excelente capacidad para obtener resultados cuantitativos.(Amashta b, 2010)

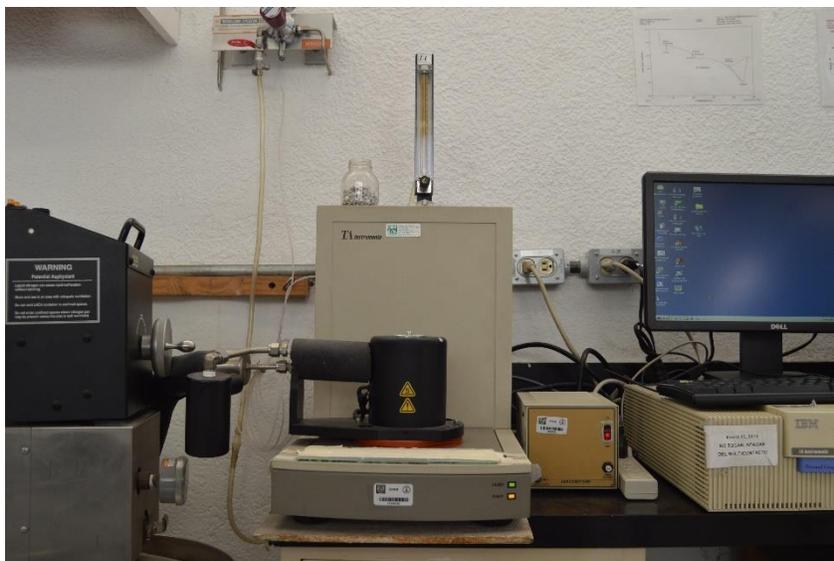


Fig.10 Equipo para Calorimetría diferencial de Barrido.

3.7.2 Análisis Termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico es una técnica en la que la masa de una sustancia se controla en función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada, un concepto simple sería que el TGA mide el peso de una muestra, ya que es calentada o enfriada en un horno.

Un TGA consiste en un plato de muestras que se apoya en una balanza de precisión. Ese plato reside en un horno y se calienta o enfría durante el experimento. La masa de la muestra se controla durante el experimento y también se controla una muestra de gas de purga del medio ambiente de la muestra, este gas puede ser inerte o un gas reactivo que fluye sobre la muestra y sale a través de un tubo de escape.

Este instrumento puede cuantificar la pérdida de agua, pérdida de disolvente, la pérdida de plastificante, descarboxilación, pirolisis, oxidación, descomposición, porcentaje de carga de peso, cantidad de residuos metálicos catalíticos restantes en nanotubos de carbono y porcentaje de peso de cenizas. Todas estas

aplicaciones cuantificables se realizan generalmente por calentamiento, pero hay algunos experimentos donde la información se puede obtener al enfriarse. (PerkinElmer, 2010) Mediante una gráfica de porcentaje de pérdida en peso vs temperatura se puede ver fácilmente la temperatura de descomposición de la muestra.



Fig. 11 Equipo para análisis termogravimétrico

3.7.3 Ángulo de contacto.

Los estudios de humectabilidad por lo general implican la medición de ángulos de contacto como datos principales, que indican el grado de humectación cuando un sólido y un líquido interactúan. Ángulos de contacto pequeños ($<90^\circ$) corresponden a una alta humectabilidad o carácter hidrofílico, mientras que los ángulos de contacto de gran tamaño ($>90^\circ$) corresponden a una baja capacidad de humectación o carácter hidrofóbico (Yuan, 2013). Mediante la medición del ángulo de contacto no solo se pueden determinar las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas de la superficie de un material sino que además el ángulo de contacto es un parámetro de interés para análisis de superficies de materiales para uso biomédico

(por ejemplo para evaluar la limpieza de estos materiales) y en el estudio de adhesión/repelencia sobre superficies poliméricas.

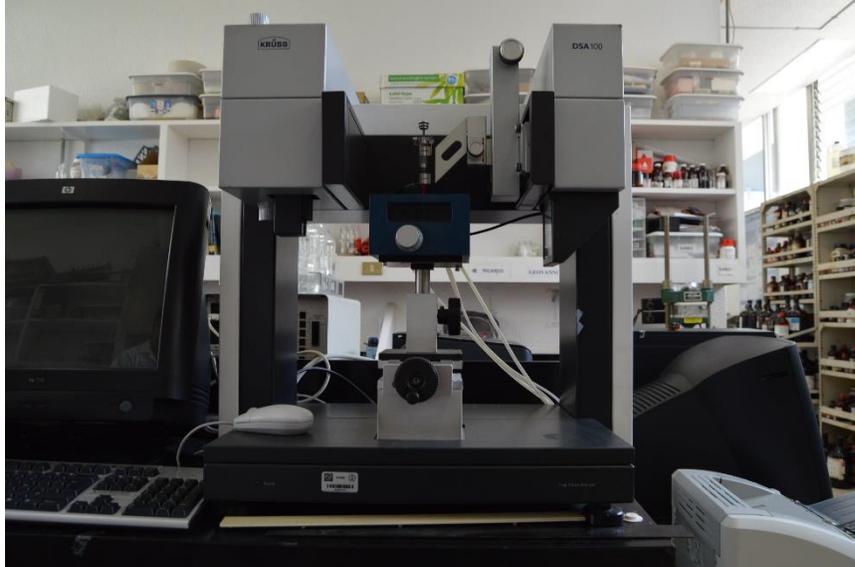


Fig. 12 Equipo para ángulo de contacto.

3.7.4 Espectroscopia de Infrarrojo.

La región del infrarrojo es una determinada zona de la radiación electromagnética, situada más allá de la parte roja de la región visible. Como toda radiación electromagnética, la radiación infrarroja es un movimiento ondulatorio, formado por un campo magnético oscilante. La radiación infrarroja, puede caracterizarse por la longitud de onda.

FT-IR significa infrarrojo con transformada de Fourier, la radiación IR se pasa a través de una muestra. Parte de la radiación infrarroja es absorbida por la muestra y la que pasa a través es transmitida. El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, mediante el FT-IR se pueden identificar materiales desconocidos, se puede determinar la calidad o la consistencia de una muestra y se puede determinar la cantidad de componentes de una mezcla. Un espectro infrarrojo representa una huella digital de una muestra con bandas de absorción que

corresponden a las frecuencias de vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen el material. (Thermo Nicolet Corporation, 2001)



Fig.13 Equipo para espectroscopia de infrarrojo

3.7.5 Hinchamiento Límite.

Los polímeros son capaces de captar grandes cantidades de agua, manteniendo su estructura tridimensional, en cantidades que dependen de la hidrofiliidad de los polímeros constituyentes. Este proceso además es reversible y dependiente de las condiciones ambientales. El hinchamiento puede definirse en términos de velocidad y de equilibrio de máxima inhibición, y define la capacidad de penetración de las moléculas de disolvente en el polímero, dependiendo de la naturaleza del disolvente.

3.8 Polímeros inteligentes.

El concepto de polímeros inteligentes inicialmente derivados de la elaboración de materiales que muestran grandes cambios conformacionales en respuesta a pequeños estímulos ambientales tales como la temperatura, la fuerza iónica, pH, o la luz. Las respuestas del polímero pueden incluir precipitación o gelificación, la adsorción reversible sobre una superficie, el colapso de un hidrogel o la superficie del injerto, y la alternancia entre los estados hidrófilos e hidrófobos. En muchos casos, el cambio en el estado del polímero es reversible. Las aplicaciones biológicas de esta tecnología ha incrementado actualmente en diversas áreas de desarrollo incluyendo bioseparación, administración de fármacos, catalizadores enzimáticos reutilizables, interruptores moleculares, biosensores y el plegamiento de proteínas regulado (Furth et al, 2007).

3.8.1 Polímeros Termo-sensibles.

Los polímeros termo sensibles son una clase de polímeros inteligentes que tienen la habilidad de responder a cambios en la temperatura; una propiedad que lo hace muy útil en un gran número de aplicaciones y ha llevado a un gran interés en ellos. Los polímeros termo sensibles son utilizados en aplicaciones biomédicas incluyendo la liberación de fármacos e ingeniería de tejidos. (Arijit et al, 2015 b)

Si una solución de polímero presenta una fase por debajo de una temperatura específica y si esta se separa en dos fases por arriba de esa temperatura específica se dice que estos polímeros presentan una LCST (Lower Critical Solution Temperature). Por otro lado, algunos polímeros exhiben una separación de fase cuando la solución se somete a enfriamiento. A la temperatura que ocurre dicha separación de fase se le conoce como UCST (Upper Critical Solution Temperature) (Hoffman et al. 2000).

3.8.2 Polímeros pH-sensibles.

Las cadenas de los polímeros pH-sensibles usualmente tienen grupos ionizables, como ácidos carboxílicos y grupos amino. Cuando estos grupos comienzan a ionizarse se genera una presión osmótica dentro del polímero causando un

incremento en el grado de hinchamiento o una alteración en el volumen hidrodinámico en las cadenas del polímero (Siegel 1993; Gil and Hudson 2004; Dimitrov et al. 2007). La transición de fase inducida por pH del polímero sensible al pH se llama pH crítico y tiende a ser bastante fuerte y por lo general se activa dentro de rangos cortos de pH. Sistemas de rápida respuesta también se pueden utilizar en el desarrollo de sistemas de administración de fármacos orientados a tratar tumores. Se conoce que el pH extracelular de tumores sólidos está en el orden de 0.2 unidades de pH abajo del pH en la vecindad del tejido (Stubbs et al. 1999; Lee et al. 2003). Utilizando radiación gamma u otra técnica, las propiedades de respuesta rápida de un polímero pueden ser combinadas con propiedades de otro polímero, para desarrollar un sistema con una efectividad mayor en la liberación de fármacos (Muñoz y Bucio, 2013).

3.9 Polipropileno.

Es un termo plástico semicristalino que se produce por polimerización de propeno en presencia de un catalizador estereoespecífico (catalizadores Ziegler-Natta o metallocenos), pertenece al grupo de las poliolefinas y es utilizado en una amplia gama de aplicaciones biomédicas (Muñoz, 2012) como en dispositivos médicos, sistemas de administración de fármacos, envases de productos sanitarios, soluciones, y fármacos, protecciones de aguja, conectores quirúrgicos, bandejas, contenedores de residuos infecciosos y bolsas.

Entre las propiedades de estos polímeros sobresalen su resistencia a muchos disolventes y en cierta medida a la temperatura, resistencia a la tracción, dureza, flexibilidad, son relativamente fáciles de procesar y químicamente inertes (Maier y Calafut, 1992).

El polipropileno fabricado de manera industrial es un polímero lineal, cuya cadena principal consta de hidrocarburos saturados. Cada dos átomos de carbono de esta cadena, se encuentra un grupo metilo (CH_3). Esto permite distinguir tres formas isómeras del polipropileno:

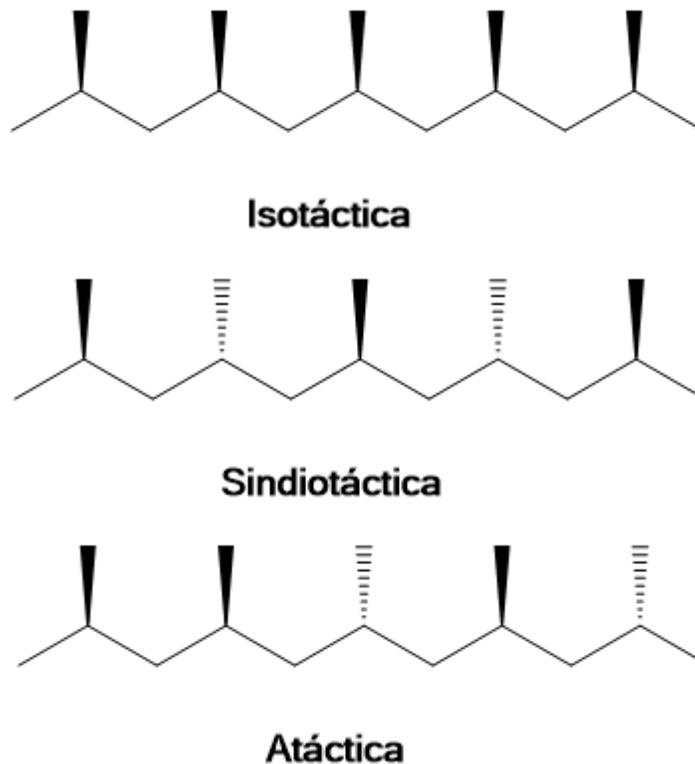


Fig. 14 Formas isómeras del polipropileno.

Las formas isotácticas y sindiotácticas, dada su gran regularidad, tienden a adquirir en estado sólido una disposición espacial ordenada, semicristalina, que confiere al material unas propiedades mecánicas excepcionales como son la dureza, resistencia a la tracción y rigidez. La forma atáctica en cambio, no tiene cristalinidad. Los procesos industriales más empleados están dirigidos hacia la fabricación de polipropileno isotático que es el que ha despertado mayor interés comercial debido a su más fácil obtención, en comparación con PP sindiotactico y a las propiedades mecánicas mencionadas anteriormente (Ramírez, 2013).

Otras propiedades del polipropileno son:

- Punto de ebullición: 160 °C
- Punto de fusión: >160 °C
- Densidad: 0.90-0.93 g/cm³

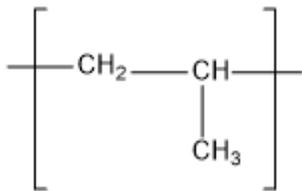


Fig. 15 Estructura del polipropileno.

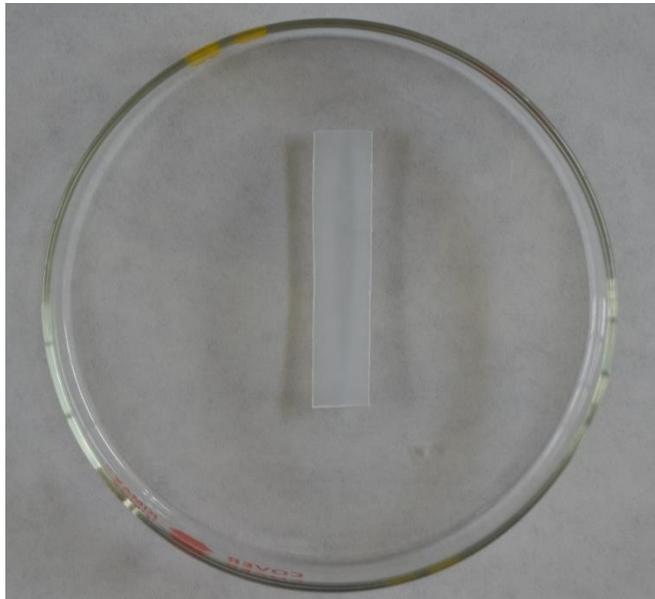


Fig. 16 Película de polipropileno.

3.10. Tolueno.

El tolueno es un líquido incoloro con un característico olor aromático. Es menos denso que el agua, inmisible en ella y sus vapores son más densos que el aire. Es utilizado en combustibles para automóviles y aviones; como disolvente de pinturas, barnices, hules, gomas, etil celulosa, poliestireno, polialcohol vinílico, ceras, aceites y resinas. También se utiliza como materia prima en la elaboración de una gran variedad de productos como benceno, ácido benzoico, fenol, benzaldehido, explosivos (TNT), colorantes, productos farmacéuticos (por ejemplo, aspirina), adhesivos, detergentes, monómeros para fibras sintéticas, sacarinas, saborizantes y perfumes.

Es producido, principalmente, por reformación catalítica de las fracciones de petróleo ricas en naftenos (www.quimica.unam.mx/IM6/pdf/17tolueno.pdf).

Algunas propiedades del tolueno son:

- Peso molecular: 92.13 g/mol
- Punto de ebullición: 111 °C
- Punto de fusión: -95 °C
- Densidad: 0.87 g/mL (a 20 °C), 0.8623 (a 25 °C)
- Presión de vapor: 37.7 mm de Hg a 30 °C
- Solubilidad: Muy poco soluble en agua (0.05g/100mL), miscible con éter, acetona, etanol, cloroformo, ácido acético glacial, disulfuro de carbono y aceites.

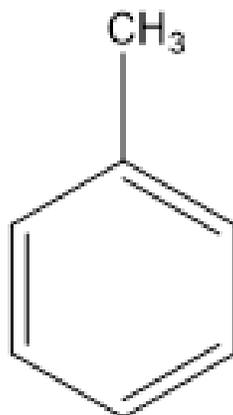


Fig.17 Estructura del tolueno.

3.11 Heptano.

El heptano es un líquido incoloro volátil con un ligero aroma a hidrocarburos (INSH, 2007). Algunas propiedades del heptano son:

- Peso molecular: 100.20
- Punto de fusión: -90.7 °C
- Punto de ebullición: 98.4 °C
- Densidad: 3.5 la del aire
- Presión de vapor: 5.33 kPa a 20 °C
- Solubilidad: Insoluble en agua, miscible con disolventes no polares; soluble, pero no completamente miscible, en alcoholes.

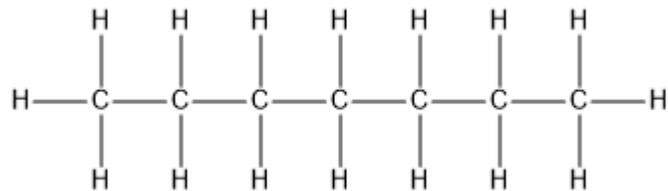


Fig.18 Estructura del heptano.

3.12. N-vinilcaprolactama

La NVCL es uno de los compuestos más importantes con grupos vinilo y se utiliza principalmente para sintetizar PNVCL u otros copolímeros solubles en agua (Shubo et al, 2009), es un monómero de carácter anfifílico el cual posee un grupo amida de carácter hidrofílico y está unida un grupo vinilo que presenta un carácter hidrofóbico. (Fig. 19)

La polimerización de la NVCL ocurre a través del grupo vinilo mediante una polimerización en cadena, por lo que la estructura del polímero es de un polímero tipo vinilo.

La NVCL es un compuesto que es soluble en sustancias orgánicas polares y no polares, aunque la solubilidad en medios acuosos es baja.

Algunas propiedades de la N-vinilcaprolactama son:

- Punto de ebullición : 128 °C
- Punto de fusión: 35 °C
- Gravedad específica: 1.029 g/mL
- Punto de flash: 110 °C
- Apariencia: Cristales blancos

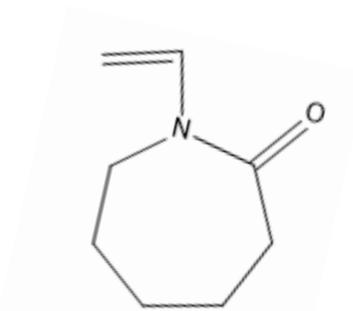


Fig. 19 Estructura de la NVCL

3.13. Poli(N-vinilcaprolactama).

La PNVCL es un polímero no iónico, es soluble en agua, no es tóxico, termo sensible y biocompatible que pertenece al grupo de polímeros de poli(N-vinilamida).

El monómero inicial para la formación de la PNVCL es la NVCL, la síntesis en solución de PNVCL generalmente se lleva a cabo en disolventes como benceno, isobutanol, isopropanol, utilizando una iniciación por radicales libres y como una regla se lleva a elevadas temperaturas (Lozinsky et al, 2000), presenta una LCST en el rango de 32-24 °C. Estas propiedades la hacen adecuada para su utilización en aplicaciones biotecnológicas como en implantes o en purificación de enzimas, proteínas y en liberación de fármacos. (Cheng et al, 2002).

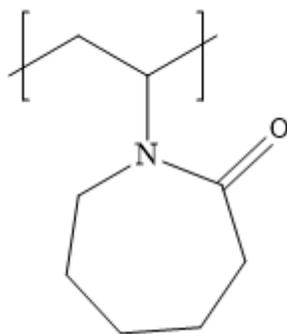


Fig. 20 Estructura de la PNVCL.

3.14 N-vinylimidazol.

El anillo del imidazol presenta un carácter polar, que contiene dos nitrógenos separados por un metileno, el enlace de hidrogeno a través del hidrogeno amino funciona como donadores y el nitrógeno imino funciona como aceptor. Muchas aplicaciones del anillo del imidazol como bioagente giran en torno a su capacidad de unirse a metales como ligando y la capacidad de enlazar el hidrogeno con fármacos y proteínas. Los imidazoles también tienen la capacidad de inhibir enzimas y combatir agentes patógenos. (Anderson y Long, 2010)

Algunas propiedades del N-vinylimidazol son:

- Peso molecular: 94.12 g/mol
- Punto de fusión: -50 °C
- Punto de ebullición; 78-79 °C/13 mmHg
- Densidad: 1.0414 g/mL a 20 °C

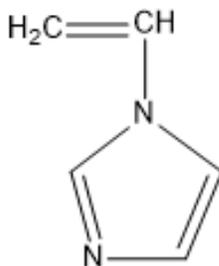


Fig. 21 Estructura del NVIM

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos y materiales.

Películas de polipropileno de Goodfellow se cortaron con las siguientes medidas:

Alto: 50 mm, Largo: 10 mm, Espesor: 1 mm las cuales se lavaron dentro de un frasco que contenía tolueno durante 15 minutos mediante agitación y después se cambiaron a un frasco que contenía etanol dejando agitar durante 30 minutos dos veces. Después de los lavados con tolueno y etanol se secaron a presión reducida durante 24 horas.

N-vinilcaprolactama de la marca Sigma-Aldrich Química se destiló a presión reducida a una temperatura de 92 °C.

N-vinilimidazol de la marca Sigma-Aldrich Química se destiló a presión reducida a una temperatura de 58 °C.

Tolueno y n-Heptano de la marca J.T.Baker que se utilizaron tal y como se recibieron.

Los reactivos para las soluciones buffer fueron ácido bórico de la marca SIGMA, ácido cítrico monohidratado granular de la marca J.T.Baker y fosfato trisodico dodecahidratado de la marca SIGMA.

Ampolletas de vidrio tipo “pyrex”

La irradiación se llevó a cabo en un irradiador gamma con fuentes de ^{60}Co , (Gammabeam 651PT Nordion International) ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

4.2 Síntesis de PP-g-NVIM por método directo.

1.- Películas de polipropileno de 5 cm de largo por 1cm de ancho y un espesor de 1mm previamente lavadas en metanol y secadas se introducen en un tubo de ensayo de 15 cm largo y un diámetro interno de 12.4 mm, a estos tubos se les introducen tubos de vidrio de 15 cm de alto y un diámetro interno de 3.55 mm; por medio de calor se crea la ampolleta.

2.- Se introduce en la ampolla 8 mL de una solución de N-Vinilimidazol con tolueno en la proporción deseada.

3.- Se conecta la punta de la ampolla a una entrada de una línea de vacío y la parte inferior de la ampolla se introduce en un vaso dewar cubierto de nitrógeno líquido.

4.-Se abre la llave de la línea de vacío y se deja un periodo de cinco minutos, después de transcurridos los cinco minutos se cierra la llave de la línea de vacío y se coloca la ampolla en agua a temperatura ambiente hasta que se descongele la solución. Este ciclo de congelar y descongelar la solución se repite por 5 veces.

5.- Al final del último ciclo con la llave de vacío abierta y la solución congelada se sella la ampolla con ayuda de un soplete.

6.- La ampolla sellada se manda a irradiar a la dosis deseada.

7.- Cuando se ha irradiado la ampolla se corta y se saca la película injertada, esta se coloca en un frasco que contiene etanol con un agitador magnético y se deja agitar por tres periodos de tres horas cada uno para eliminar residuos que pudieran haber quedado en la película; al final del último periodo la película se saca del frasco y se pone a secar en una estufa de vacío por 24 horas.

8.- se calcula el porcentaje de injerto de la película mediante la siguiente ecuación

$$\% \text{ de Injerto} = \frac{\text{Peso de la película injertada} - \text{Peso de la película virgen}}{\text{Peso de la película virgen}} \times 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

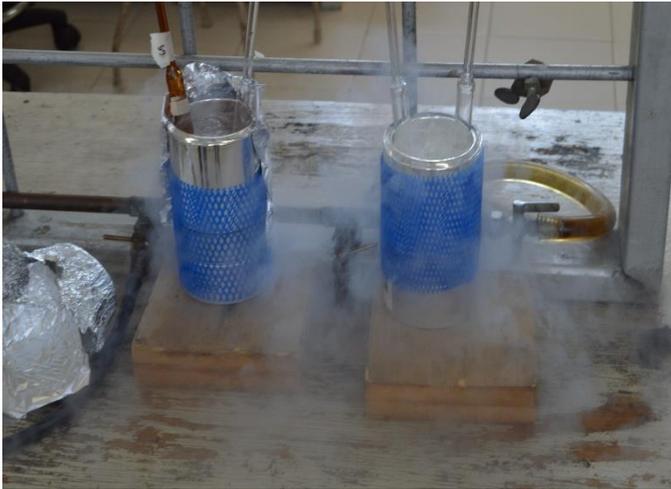


Fig. 22 Congelamiento de ampolletas.

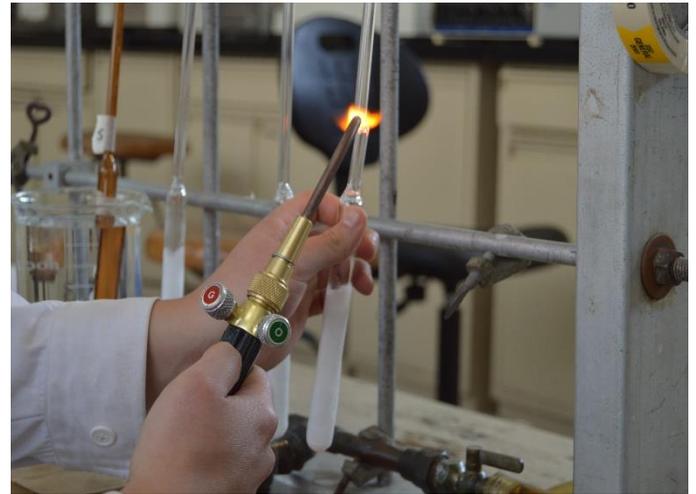


Fig. 23 Sellado de ampolletas.

9.- Se realizó el siguiente diseño experimental para determinar la influencia de la dosis de irradiación y concentración de monómero.

4.2.1 Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto.

Se mantuvo constante la concentración de monómero; cambiando la dosis.

Tabla 1. Injerto en función de la dosis.

Concentración NVIM/tolueno (%)	Dosis (kGy)
50	25
	50
	75
	100
	150
	200

4.2.2 Influencia de la concentración de monómero en el rendimiento de injerto

Se mantuvo constante la dosis; cambiando la concentración de monómero.

Tabla 2. Injerto en función de la concentración de monómero.

Dosis (kGy)	Concentración NVIM/tolueno (%)
200	30
	40
	50
	60
	70

4.3 Síntesis de PP-g-NVIM por método de preirradiación oxidativa

1.- Una película de polipropileno de 5 cm de largo por 1cm de ancho y un espesor de 1mm previamente lavada en metanol y secada se introduce en un tubo de ensayo de 15 cm largo y un diámetro interno de 12.4 mm, a este tubo se introduce un tubo de vidrio de 15 cm de alto y un diámetro interno de 3.55 mm; por medio de calor se crea la ampolleta.

2.- La ampolleta con la película de polipropileno en su interior se manda a irradiar a la dosis deseada teniendo contacto con el aire presente en la habitación.

3.- Se introducen 8 mL de una solución de N-vinilimidazol con tolueno a la concentración deseada.

4.- Se conecta la punta de la ampolleta a una entrada de una línea de vacío y la parte inferior de la ampolleta se introduce en un vaso dewar cubierto de nitrógeno líquido.

5.-Se abre la llave de la línea de vacío y se deja un periodo de cinco minutos, después de transcurridos los cinco minutos se cierra la llave de la línea de vacío y se coloca la ampollita en agua a temperatura ambiente hasta que se descongele la solución. Este ciclo de congelar y descongelar la solución se repite por 5 veces.

6.- Al final del último ciclo con la llave de vacío abierta y la solución congelada se sella la ampollita con ayuda de un soplete.

7.- La ampollita sellada se coloca en un baño de temperatura dependiendo de la temperatura a la que se hará la prueba por el tiempo al que se hará la prueba.

8.- Transcurrido el tiempo de reacción la película se saca de la ampollita y se extrae en un frasco con etanol (cambiándolo dos veces) por medio de agitación con tres periodos de tres horas cada uno, al final del tercer periodo la película debe secarse por 24 horas.

9.- Se calcula el porcentaje de injerto con la ecuación 1.

10.- Se realizó el siguiente diseño experimental para determinar la influencia de la dosis de irradiación, la concentración de monómero, la temperatura y tiempo de reacción.

4.3.1. Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto.

Se mantuvo constante la concentración, temperatura y tiempo; cambiando la dosis

Tabla 3. Injerto en función de la dosis.

Dosis (kGy)	Concentración NVIM/tolueno (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
25	50	80	40
50			
75			
100			
200			
250			

4.3.2. Influencia de la concentración en el rendimiento de injerto.

Se mantuvieron constantes la dosis, temperatura y tiempo; cambiando la concentración.

Tabla 4. Injerto en función de la concentración.

Concentración NVIM/tolueno (%)	Dosis (kGy)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
20	200	80	40
30			
40			
50			
60			
80			
100			

4.3.3. Influencia de la temperatura en el rendimiento de injerto.

Se mantuvieron constantes la concentración, dosis y tiempo; cambiando la temperatura.

Tabla 5. Injerto en función de la temperatura.

Temperatura (°C)	Concentración NVIM/tolueno (%)	Dosis (kGy)	Tiempo (h)
40	50	200	40
50			
60			
80			
90			

4.3.4 Influencia del tiempo en el rendimiento de injerto.

Se mantuvieron constantes la concentración, temperatura y dosis; cambiando el tiempo de reacción.

Tabla 6. Injerto en función del tiempo de reacción.

Tiempo (h)	Concentración NVIM/tolueno (%)	Temperatura (°C)	Dosis (kGy)
10	50	80	200
20			
40			
50			
60			

4.4 Síntesis de PP-g-NVCL.

1.- Cortar películas de polipropileno de 1 cm² y se lavan durante 15 minutos en agitación magnética utilizando tolueno, cambiar el tolueno por etanol y de igual manera lavarlas con agitación magnética por dos periodos de 30 minutos cada uno; una vez que han terminado los lavados se dejan secando a presión reducida a 40 °C por 24 horas.

2.- Introducir 14 películas de polipropileno previamente pesadas en tubos de vidrio diferentes y cubrirlas con un disolvente diferente para ver la el grado en el que logran hinchar la película de acuerdo a la Tabla 7.

Tabla 7. Hinchamiento de PP en diferentes disolventes

Muestra	Disolvente
1	Agua
2	Metanol
3	Etanol
4	Acetona
5	Diclorometano
6	Cloroformo
7	Tetracloruro de carbono
8	Éter
9	Acetonitrilo
10	Tetrahidrofurano
11	Dioxano
12	Tolueno
13	Hexano
14	Heptano

3.- Sacar la película del disolvente, pesarla rápidamente y regresarla al disolvente, repetir este paso hasta que el peso sea constante y calcular el porcentaje de hinchamiento con la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{\text{Peso de la muestra hinchada} - \text{peso de la muestra injertada}}{\text{Peso de la muestra injertada}} \times 100$$

Ecuación (2)

4.- Determinó cuales fueron los disolventes que hincharon más y realizar pruebas de injerto por método directo y pre-irradiación oxidativa para determinar el disolvente ideal, siguiendo la metodología de la sección 4.2 y 4.3.

5.- Una vez que hemos establecido el disolvente ideal, se sigue la metodología de la sección 5.3 bajo el siguiente diseño experimental.

4.4.1 Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto.

Se mantuvieron constantes la concentración, temperatura, tiempo; cambiando la dosis.

Tabla 8. Injerto en función de la dosis.

Dosis (kGy)	Concentración NVCL/disolvente (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
25	50	80	40
50			
75			
100			
150			
200			
250			

4.4.2. Influencia de la concentración en el rendimiento de injerto.

Se mantuvieron constantes la dosis, temperatura y tiempo; cambiando la concentración.

Tabla 9. Injerto en función de la concentración.

Concentración NVCL/disolvente (%)	Dosis (kGy)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
30	200	80	40
40			
50			
60			
70			
80			

4.4.3. Influencia de la temperatura en el rendimiento de injerto.

Se mantuvieron constantes la concentración, dosis y tiempo; cambiando la temperatura.

Tabla 10. Injerto en función de la temperatura.

Temperatura (°C)	Concentración NVCL/disolvente (%)	Dosis (kGy)	Tiempo (h)
40	50	200	40
50			
60			
70			
80			
90			

4.4.4 Influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de injerto.

Se mantuvieron constantes la concentración, temperatura y dosis; cambiando el tiempo de reacción.

Tabla 11. Injerto en función del tiempo de reacción.

Tiempo (h)	Concentración NVCL/disolvente (%)	Temperatura (°C)	Dosis (kGy)
10	50	80	200
20			
40			
50			
60			

4.5 Síntesis de (PP-g-NVIM)-g-NVCL.

1.- Se siguen los pasos descritos en la sección 4.3 con el N-vinilimidazol como monómero y tolueno como disolvente.

2.- Se siguen los 9 pasos descritos en la sección 4.4 pero la película que se colocará dentro de la ampolleta será la película injertada con NVIM en el paso anterior y el monómero y disolvente que se utilizaran serán N-vinilcaprolactama y heptano respectivamente.

3.- Se realizó el siguiente diseño experimental para sintetizar el sistema.

Tabla 12. Condiciones de injerto para el sistema (PP-g-NVIM)-g-NVCL

Muestra	Dosis (kGy)	Concentración	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (° C)
1	200	100	40	80
	200	50	40	
2	200	80	40	
	150	50	40	
3	50	50	40	
	50	50	5	

4.6 Síntesis de (PP-g-NVCL)-g-NVIM.

1.- Se siguen los pasos descritos en la sección 4.4 con la N-vinilcaprolactama como monómero y heptano como disolvente.

2.- Se siguen los 9 pasos descritos en la sección 4.3 pero la película que se colocará dentro de la ampolleta será la película injertada con NVCL en el paso anterior y el monómero y disolvente que se utilizaran serán N-vinilimidazol y tolueno respectivamente.

3.- Se realizó el siguiente diseño experimental para sintetizar el sistema

Tabla 13. Condiciones de injerto para el sistema (PP-g-NVCL)-g-NVIM

Muestra	Dosis (kGy)	Concentración	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (° C)
1	200	50	40	80
	200	100	40	
2	75	50	40	
	150	50	24	
3	50	50	40	
	50	50	5	

4.7 Síntesis de PP-g-(NVIM-co-NVCL).

- 1.- Se sigue el paso 1 descrito en la sección 4.3
- 2.- La ampollita con la película de polipropileno en su interior se manda a irradiar abierta a la dosis deseada (pre-irradiación oxidativa).
- 3.- Se colocan en la ampollita 8 mL de una mezcla de N-vinilcaprolactama, N-vinilimidazol, tolueno y heptano dependiendo de la concentración deseada.
- 4.- Se siguen los pasos 4 a 9 descritos en la sección 4.3
- 5.- Se realizó el siguiente diseño experimental para sintetizar el sistema

Tabla 14. Condiciones de injerto para el sistema PP-g-(NVCL-g-NVIM)

Muestra	Dosis (kGy)	concentración	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)
1	200	25% NVIM	50	80
2		25% NVCL	30	
3		25% Tolueno 25% heptano	12	

4.8 Hinchamiento limite.

- 1.- Sumergir una película injertada en un frasco con agua destilada y dejar pasar 15 minutos.
- 2.- Después de que transcurrieron los 15 minutos sacar la película del frasco con ayuda de unas pinzas y quitar el exceso de agua en la superficie de la película con ayuda de papel absorbente.
- 3.- Pesar la película y regresarla al frasco con agua.
- 4.- Se repiten los primeros tres pasos por periodos de 15 minutos hasta que el peso de la película sea prácticamente constante.
- 5.- Se calcula el porcentaje de hinchamiento con la ecuación 2.
- 6.- Para contar con un apoyo visual se construye una gráfica de porcentaje de hinchamiento vs tiempo.

4.9 Caracterización por Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).

Se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido de la marca TA Instruments modelo 2010, charolas de aluminio y se trabajó a una rapidez de calentamiento de 10 °C/minuto.

- 1.- Se pesa entre 5 y 10 mg de la muestra (previamente seca) que se desea caracterizar.
- 2.- La muestra se coloca en el interior de una charola de aluminio y se sella herméticamente.
- 3.- El equipo se programa introduciendo el peso de la muestra, el nombre de la muestra, la rapidez y el rango de calentamiento y el nombre del operador.
- 4.- La charola que contiene la muestra a caracterizar y la charola de referencia se colocan sobre los calefactores.
- 5.- Se colocan las dos tapas interiores y la tapa exterior sobre las charolas, se abre la llave de paso del nitrógeno y se inicia el estudio.

4.10 Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA).

Se utilizó un equipo TGA Q50 de la marca TA Instruments, New Castle, DE

- 1.- Se tara el equipo colocando una charola de platino sobre la plataforma del equipo.
- 2.- Se programa el equipo introduciendo el nombre de la muestra, la rapidez de calentamiento que fue de 10 °C/minuto, el rango de calentamiento que fue de temperatura ambiente hasta 800 °C, la atmosfera en que se realizara la caracterización (en este caso fue una atmosfera de nitrógeno) y el operador.
- 3.- Se pesa una muestra de entre 5 y 10 mg (previamente seca) y se coloca sobre la charola después de haber tarado el equipo.
- 4.- se abre la llave de paso del nitrógeno y se comienza el estudio.

4.11 Caracterización por ángulo de contacto.

- 1.- Se analiza la muestra a simple vista para determinar si está completamente plana o presenta curvaturas.
- 2.- Como la muestra presentó curvaturas, se deja hinchando en agua destilada y después se coloca entre dos porta objetos, los cuales se presionaran por medio de ligas y se pondrán a secar en una estufa de vacío por 24 horas.
- 3.- Una vez que se tienen las películas completamente planas se colocan sobre un porta objetos pegando los extremos de la película con cinta adherible para evitar que la película se mueva.
- 4.- El porta objetos con la película se coloca dentro de la cámara del ángulo de contacto y se verifica que se vea una imagen clara en la pantalla de la computadora conectada al equipo.
- 5.- Se baja poco a poco una jeringa que previamente se llenó con agua destilada hasta que la aguja esté sobre la película pero sin tocarla.

6.- Se deja caer una gota de agua sobre la película y se congela la imagen con ayuda de la computadora para poder calcular el ángulo de contacto.

7.- Se retira la gota de agua con ayuda de papel absorbente cuidando de no dejar pelusas sobre la película, y se repiten los pasos 4, 5 y 6 en diferentes puntos de la película para verificar que tenga un comportamiento similar en toda su superficie.

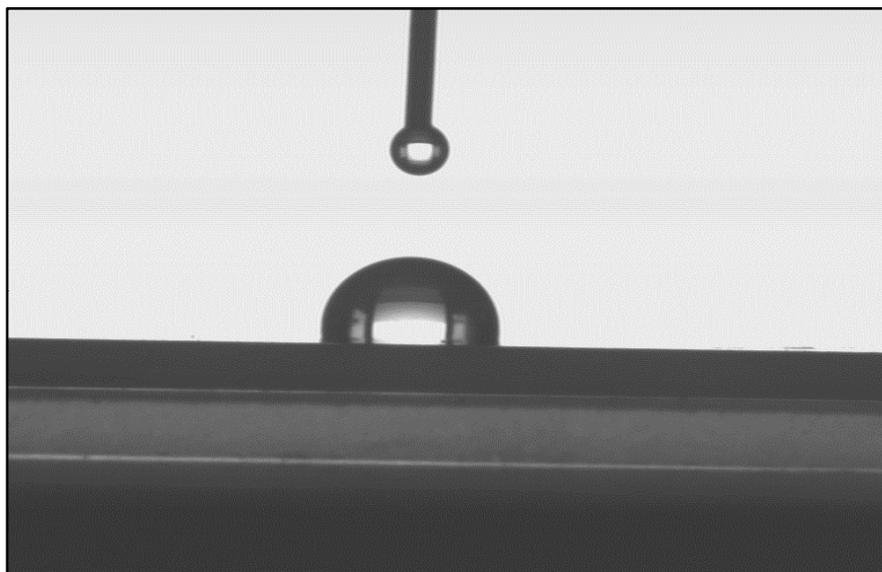


Fig. 24 Ángulo de contacto para una película de polipropileno.

4.12 Caracterización por Infrarrojo.

Se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer cetus Instrument, Norwalk, CT) con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR)

1.- Se coloca una muestra sobre la prensa ATR y se presionaba con la punta de diamante hasta hacer una presión entre la prensa, la muestra y la punta de diamante de 100 unidades máximo.

2.- Se inicia el análisis en el rango de longitudes de onda de 600 a 4000 cm^{-1} .

4.13 Determinación de la LCST por hinchamiento límite.

- 1.- Pesar la película con injerto seca
- 2.- Sumergir la película en un frasco con una solución buffer con pH=3 y colocar el frasco en un baño de temperatura a 24 °C durante el tiempo de hinchamiento límite de cada película.
- 3.- Con ayuda de unas pinzas, sacar la película y con papel absorbente retirar rápidamente el agua en exceso que se encuentra en la superficie de la película y pesar.
- 4.- Regresar la película a la solución buffer e introducir en frasco en el baño de temperatura aumentado un grado.
- 5.- Registrar el peso de la película para diferentes temperaturas hasta que se note un cambio abrupto en el porcentaje de hinchamiento en la película el cual se calculará mediante la ecuación 2 y después vuelva a estabilizarse.
- 6.- Se construye una gráfica de porcentaje de hinchamiento contra temperatura (°C).

4.14 Determinación de la LCST por DSC

- 1.- Pesar una muestra de entre 5 y 10 mg y sumergirla durante el tiempo de hinchamiento límite de dicha muestra.
- 2.- Colocar la muestra dentro de una charola de aluminio.
- 3.- Adicionar unas gotas de agua dentro de la charola que contiene la muestra y sellarla herméticamente.
- 4.- Programar el equipo introduciendo el peso de la muestra seca, el nombre de la muestra, el tipo de atmosfera que se utilizará, el operador, la rapidez de calentamiento que será de 1 °C/minuto y el rango de calentamiento que será de temperatura ambiente hasta 70 °C.
- 5.- Colocar la charola que contiene la muestra y la charola que funge como referencia sobre los calefactores.

6.- Colocar las tapas sobre las charolas, abrir la llave de paso del nitrógeno y comenzar el análisis.

4.15 Determinación de pH crítico por hinchamiento.

1.- Realizar las siguientes soluciones:

Solución I. (Ácido bórico 0.2 M + Ácido cítrico 0.05 M)

- a) Pesar 12.3688 g de ácido bórico
- b) Pesar 10.507 g de ácido Cítrico
- c) Aforar a un litro en un mismo recipiente con agua destilada

Solución II. (Na_3PO_4 0.1 M orto fosfato trisódico * 12 H_2O)

- a) Pesa 32.012 g de orto fosfato trisódico
- b) Aforar a un litro con agua destilada.

Una vez preparadas las soluciones I y II se prosigue a preparar 200 mL de cada pH siguiendo la tabla 15.

Tabla 15. Preparación de soluciones buffer.

pH	Solución I (mL)	Solución II (mL)
2.0	195	5
3.0	176	24
4.0	155	45
5.0	134	66
6.0	118	82
7.0	99	101
8.0	85	115
9.0	69	131
10.0	54	146
11.0	44	156

Nota: ajustar el pH según marque el pHmetro agregando gota a gota de la solución ya sea I o II según corresponda.

2.- Sumergir la película en una solución de pH=2 durante su tiempo de hinchamiento límite.

3.- Con ayuda de pinzas sacar la película de la solución y con ayuda de papel absorbente quitar rápidamente la solución en exceso de la superficie de la película y pesarla.

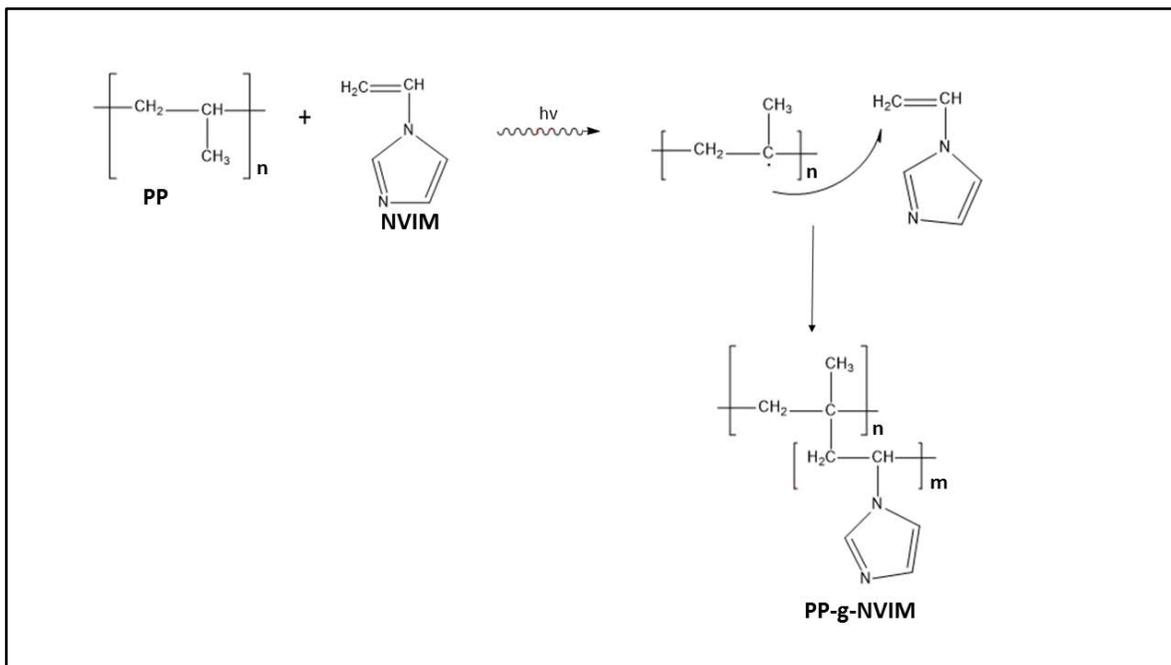
4.- Sumergir la película en todas las soluciones buffer.

5.- Construir una gráfica de porcentaje de hinchamiento vs pH.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de PP-g-NVIM por método directo.

Para llevar a cabo la síntesis de PP-g-NVIM por método directo. El polipropileno se irradia simultáneamente con el NVIM en ausencia de oxígeno ya que este inhibe la polimerización. El NVIM se injerta en los radicales terciarios que se formaran durante la irradiación (Esquema 6) debido a que se formaran más rápidamente, tendrán menor contenido energético y serán más estables.



Esquema 6. Síntesis de PP-g-NVIM por método directo.

5.1.1 Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método directo.

Se llevaron a cabo injertos de NVIM por método directo utilizando una concentración de 50% (v/v) de monómero utilizando un rango de dosis de radiación entre 25 y 200 kGy, obteniendo porcentajes de injerto de 5 y 15 % respectivamente, en donde podemos observar que conforme aumentaba la dosis también aumentaba el injerto (Fig. 25), sin embargo este comportamiento hubiera tenido un límite debido a que a mayores dosis, el material se degradaría y por consiguiente el porcentaje de injerto sería menor, aunque se revisaron trabajos en los que se irradió al polipropileno con dosis de 300 kGy.

Fig. 25 Rendimiento de injerto de PP-g-NVIM por método directo en función de la dosis

5.1.2 Influencia de la concentración de monómero en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método directo.

El efecto de la concentración de NVIM en el rendimiento de injerto utilizando películas de polipropileno irradiadas a 200 kGy se muestra en la Figura 26. Se observa que conforme aumenta la concentración de NVIM el rendimiento del injerto aumenta hasta llegar a un valor máximo de 15% a una concentración de 50% (v/v) y después decrece a altas concentraciones de monómero, esto puede deberse a la formación de homopolímero el cual incrementa la densidad de la mezcla y dificulta la difusión del NVIM dentro de la matriz polimérica.

Fig. 26 Rendimiento de injerto de PP-g-NVIM por método directo en función de la concentración.

5.1.3 Caracterización por Infrarrojo para PP-g-NVIM por método directo.

Se realizaron pruebas de infrarrojo para sistemas de PP-g-NVIM por método directo para demostrar la existencia de grupos funcionales y demostrar que se llevó a cabo el injerto (Fig. 27). El espectro a) fue para una muestra de polipropileno para tenerla de referencia, en donde se puede observar la presencia de absorción en 1375 y 1455 cm^{-1} debidas a las torsiones simétrica y asimétrica de los grupos CH_3 , así como bandas entre 2949 y 2838 cm^{-1} debidas a los estiramientos de los grupos CH_2 . El espectro (b) que corresponde al PNVIM y los espectros (c), (d) y (e) que corresponden a PP-g-NVIM 5.7%, PP-g-NVIM 9.3% y PP-g-NVIM 15% respectivamente se observa una banda en 3105 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del C-H del anillo del imidazol y una señal en 1636 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del C=C aromático, también pueden observarse bandas en 1412 y 1492 cm^{-1} que corresponden a la vibración de tensión de los C=N y C-N aromáticos.

*Fig. 27 Infrarrojo para diferentes injertos de PP-g-NVIM por método directo
PP (a), PNVIM (b), PP-g-NVIM 5.7% (c), PP-g-NVIM 9.3% (d), PP-g-NVIM 15% (e)*

5.1.4 Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para PP-g-NVIM por método directo.

Se realizaron pruebas de DSC para los diferentes injertos del sistema PP-g-NVIM (Fig. 28) desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 350 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min, en los que se puede ver el punto de fusión para una muestra de polipropileno (a), PP-g-NVIM 6.5% (b), PP-g-NVIM 8.6% (c), PP-g-NVIM 9.3% (d), PP-g-NVIM 15% (e) y PNVIM (f). Para una muestra de polipropileno se obtiene un punto de fusión de 167.1 °C y se puede observar que conforme aumenta el grado de injerto el punto de fusión disminuye y se tiene un corrimiento de 4.2 °C desde el polipropileno hasta el PP-g-NVIM 15%.

Fig. 28 DSC para diferentes injertos de PP-g-NVIM por método directo polipropileno (a), PP-g-NVIM 6.5% (b), PP-g-NVIM 8.6% (c), PP-g-NVIM 9.3% (d), PP-g-NVIM 15% (e) y PNVIM (f).

5.1.5. Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA) para PP-g-NVIM por método directo.

Para determinar la resistencia de nuestros materiales a la temperatura se realizaron pruebas de TGA desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 700 °C. La Tabla 16 muestra la temperatura a la que las muestras pierden el 10% en peso y el residuo al final de la prueba a 700 °C.

Tabla 16. Pérdida en peso y residuos de PP-g-NVIM por método directo.

Muestra	TGA (10% pérdida en peso, °C)	Residuo (%) @ 700 °C
PP	420.44	0.99
PP-g-NVIM-9.27%	408.12	1.73
PP-g-NVIM-15%	282.66	2.45
Poli(NVIM)	325.56	1.87

Estos resultados pueden visualizarse de mejor manera en la Figura 29 en donde se muestran las curvas de TGA para polipropileno y los diferentes injertos del sistema PP-g-NVIM.

Fig. 29 TGA de diferentes injertos de PP-g-NVIM por método directo.
PP (a), PP-g-NVIM 15% (b), PP-g-NVIM 9.3% (c) y PNVIM (d).

5.1.6 Hinchamiento límite para PP-g-NVIM por método directo.

El hinchamiento límite del sistema PP-g-NVIM por método directo fue de 5 horas en agua destilada con injertos de 15 % (\square), 9.3 % (\circ), 8.6 % (Δ), 5.7 % (\diamond), se puede observar que aumenta el % de hinchamiento en las películas que presentan un mayor grado de injerto alcanzando alrededor de 5 % de hinchamiento para películas con un porcentaje de injerto de 15 %.

Fig.30 Hinchamiento de diferentes injertos de PP-g-NVIM por método directo. 15 % (□), 9.3 % (○), 8.6 % (△), 5.7 % (◇)

5.1.7 Caracterización por ángulo de contacto para PP-g-NVIM por método directo.

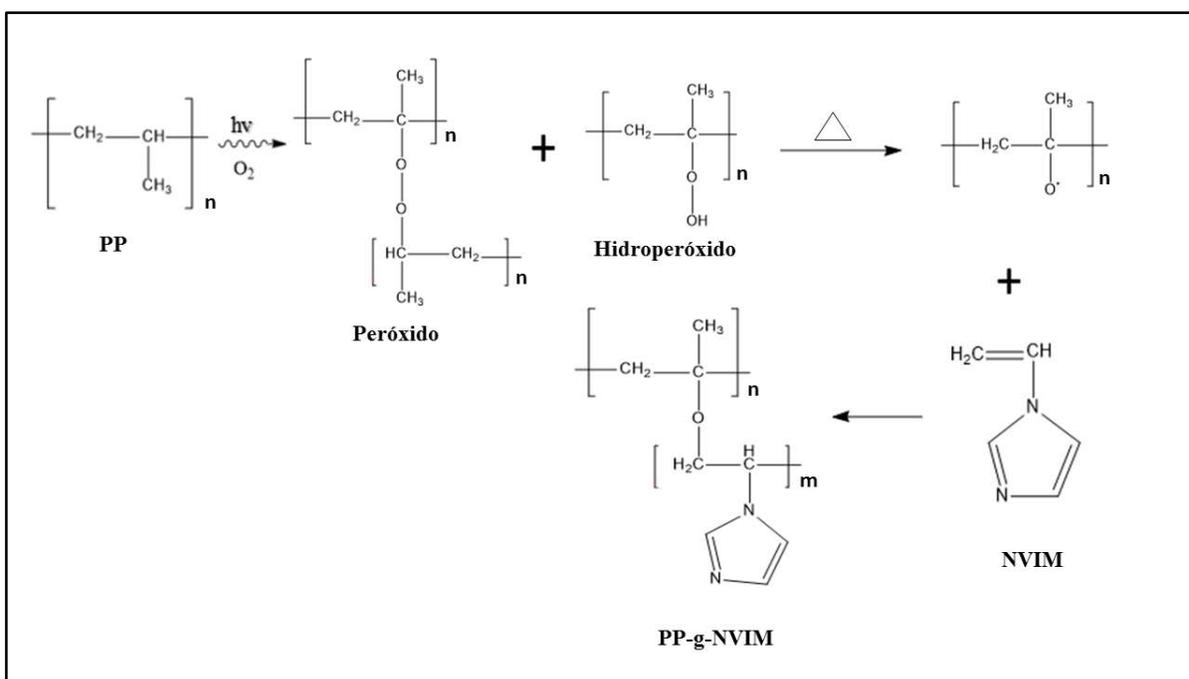
Se midió el ángulo de contacto para una muestra de polipropileno y para diferentes injertos de PP-g-NVIM, los resultados se muestran en la Tabla 16. Podemos observar que la película de polipropileno tiene el mayor ángulo de contacto y conforme aumenta el grado de injerto este ángulo va disminuyendo respecto al del polipropileno por lo que se puede decir que las películas de PP injertadas con NVIM aumentan su carácter hidrofílico conforme aumenta el grado de injerto.

Tabla 16. Ángulo de contacto de diferentes injertos de PP-g-NVIM por método directo

Injerto (%)	Ángulo de contacto (°)
0	98.7
5.8	86.5
9.3	85.3
14.5	76.9

5.2 Síntesis de PP-g-NVIM por método de preirradiación oxidativa.

Se sintetizó el sistema PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa, partiendo de películas de PP las cuales se irradiaron en presencia de aire formando peróxidos e hidroperóxidos y posteriormente al poner en contacto con el NVIM en ausencia de oxígeno y someter a calentamiento inició el proceso de injerto tal y como se muestra en el Esquema 7.



Esquema. 7 Síntesis de PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

5.2.1 Influencia de la concentración en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

El efecto de la concentración en el injerto de NVIM sobre PP se realizó con películas de PP pre-irradiadas a una dosis de 200 kGy, una temperatura de 80 °C y un tiempo de reacción de 40 h. se utilizaron concentraciones en el rango de 20 a 100 % (v/v) de NVIM y se puede observar que conforme aumenta la concentración de NVIM el rendimiento en el injerto es mayor (Fig. 31), teniendo injertos de 6% para concentraciones de 20 % (v/v) de NVIM e injertos de hasta 25% con concentraciones de 100% de NVIM.

Fig. 31 Rendimiento del injerto de PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa en función de la concentración. Dosis= 200 kGy, temperatura= 80 °C, tiempo de reacción= 40 h.

5.2.2 Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

El efecto de la dosis de pre-irradiación en el sistema PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa se estudió en un rango de dosis de 25 a 250 kGy, una temperatura de 80 °C, una concentración de NVIM de 50% (v/v) y un tiempo de reacción de 40 h. de acuerdo a la Figura 32 se puede observar que conforme aumenta la dosis también lo hace el rendimiento de injerto debido a que se forma un mayor número de peróxidos e hidroperóxidos, obteniendo injertos de menos de 1% para dosis de 25 kGy e injertos de 17% para dosis de 250 kGy.

Fig. 32 Rendimiento del injerto de PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa en función de la dosis. Temperatura= 80 °C, concentración= 50%, tiempo de reacción= 40 h.

5.2.3 Influencia de la temperatura en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

El efecto de la temperatura sobre el grado de injerto de NVIM sobre PP se estudió en un rango de temperaturas de 40 a 90 °C, una dosis de 200 kGy, una concentración de NVIM de 50 % (v/v) y un tiempo de reacción de 40 h, de acuerdo a la Figura 33 se observa que el incremento de la temperatura resulta en una mayor descomposición de los peróxidos e hidropéroxidos formados durante la irradiación y favorece la difusión del NVIM dentro del PP por lo que el grado de injerto aumenta conforme lo hace la temperatura, obteniendo injertos de 5% para temperaturas de 40 °C e injertos de 13% para temperaturas de 90 °C. A pesar de que a temperaturas de 90 °C arrojaban porcentajes de injerto mayores, se utilizó una temperatura de 80 °C debido a que a 90 °C la evaporación del agua contenida en el baño de temperatura era más rápida y existía el riesgo de que el baño de temperatura se quedara sin agua durante las noches debido a que el tiempo de reacción era de 40 h.

Fig. 33 Rendimiento del injerto de PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa en función de la temperatura. Dosis= 200 kGy, concentración= 50%, tiempo de reacción= 40 h.

5.2.4 Influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de injerto para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

El efecto del tiempo de reacción en el injerto de NVIM sobre PP se estudió en un rango de 10 a 60 horas, una dosis de 200 kGy, una concentración de monómero de 50% (v/v) y una temperatura de 80 °C. La Figura 34 muestra que conforme aumenta el tiempo de reacción también lo hace el rendimiento de injerto, obteniendo injertos de 7% para tiempos de 10 horas e injertos de 12% para injertos de 60 horas. Si se hubiera dejado reaccionar por más tiempo, seguramente el grafico presentaría un comportamiento asintótico debido a que los sitios activos se hubieran terminado y en lugar de injerto ya solo se hubiera formado homopolímero.

Fig. 34 Rendimiento del injerto de PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa en función del tiempo. Dosis= 200 kGy, temperatura= 80 °C, concentración= 50%..

5.2.5 Caracterización por Infrarrojo para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

El espectro de IR del polipropileno (a) exhibe bandas de absorción en 1375 y 1455 cm^{-1} debidas a las torsiones simétrica y asimétrica de los grupos CH_3 , así como bandas entre 2949 y 2838 cm^{-1} debidas a los estiramientos de los grupos CH_2 .

En el espectro correspondiente al PNVIM (b), se observa una señal a 3105 cm^{-1} debido a la vibración de tensión del C-H del anillo del imidazol y una banda a 1636 cm^{-1} debido a la vibración de tensión del C=C aromático y bandas a 1412 y 1493 cm^{-1} que corresponden a la vibración de tensión de los C=N y C-N aromáticos. Para los espectros (c), (d) y (e) de PP-g-NVIM 5%, PP-g-NVIM 12.7% y PP-g-NVIM 22% respectivamente se observa una banda alrededor de 3105 cm^{-1} confirmando que se llevó a cabo el injerto debido a la presencia del NVIM.

Fig. 35 Infrarrojo de diferentes injertos de PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa PP (a) PNVIM (b) PP-g-NVIM 5% (c) PP-g-NVIM 12.7% (d) PP-g-NVIM 22% (e)

5.2.6 Caracterización por Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

La caracterización por DSC se realizó para una muestra de polipropileno (a), PP-g-NVIM 5% (b), PP-g-NVIM 8.7% (c), PP-g-NVIM 12.7% (d), PP-g-NVIM 22% (e) y PNVIM (f), desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 350 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min. Podemos observar que el punto de fusión de los injertos disminuye respecto al polipropileno conforme aumenta el grado de injerto teniendo un corrimiento de 6.5 °C desde el punto de fusión del polipropileno en 167.1°C y el PP-g-NVIM 22% en 160.6 °C.

Fig. 36 DSC de diferentes injertos de PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa. PP (a), PP-g-NVIM 5% (b), PP-g-NVIM 8.7% (c), PP-g-NVIM 12.7% (d), PP-g-NVIM 22% (e), PNVIM (f).

5.2.7 Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA) para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

Las pruebas de TGA se realizaron desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 700 °C, la Tabla 17 muestra la temperatura a la que las muestras perdieron el 10% de su peso y el residuo que se obtiene al final de la prueba a 700 °C.

Tabla 17. Pérdida en peso y residuos de diferentes injertos de PP-g-NVIM por método de PIO.

Muestra	TGA (10% pérdida en peso, °C)	Residuo (%) @ 700 °C
PP	420.44	0.99
PP-g-NVIM 5. %	408.9	0.33
PP-g-NVIM 9%	388.27	1.45
PNVIM	325.56	1.87

Estos resultados pueden visualizarse de una mejor manera en un gráfico de pérdida en peso (%) vs temperatura (Fig. 37), para una muestra de polipropileno y los diferentes injertos del sistema PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

Fig. 37 TGA de diferentes injertos de PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa. PP (a), PP-g-NVIM 5% (b), PP-g-NVIM 9% y PNVIM (d).

5.2.8 Hinchamiento límite para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

Se realizaron pruebas de hinchamiento para películas de PP-g-NVIM 5% (Δ), PP-g-NVIM 9% (\diamond), PP-g-NVIM 11% (\circ) y PP-g-NVIM 13% (\square). Sumergiéndolas en agua destilada durante 4 horas aunque se ve que el tiempo de hinchamiento límite donde alcanzan el equilibrio es alrededor de una hora. Puede observarse que el hinchamiento aumenta conforme aumenta el injerto aunque es muy poco llegando a casi 4% con películas de PP-g-NVIM 13%.

Fig. 38 Hinchamiento de diferentes injertos de PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa. PP-g-NVIM 5% (Δ), PP-g-NVIM 9% (\diamond), PP-g-NVIM 11% (\circ), PP-g-NVIM 13% (\square)

5.2.9 Caracterización por ángulo de contacto para PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

De acuerdo a la tabla 18 podemos observar que conforme aumenta el porcentaje de injerto el ángulo de contacto respecto al polipropileno disminuye por lo que el carácter hidrofílico de las películas aumenta conforme aumenta el grado de injerto.

Tabla 18. Ángulo de contacto para diferentes injertos de PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa a temperatura ambiente.

Injerto (%)	Ángulo de contacto (°)
0	98.7
5	85.4
9	83.7
12	80.3

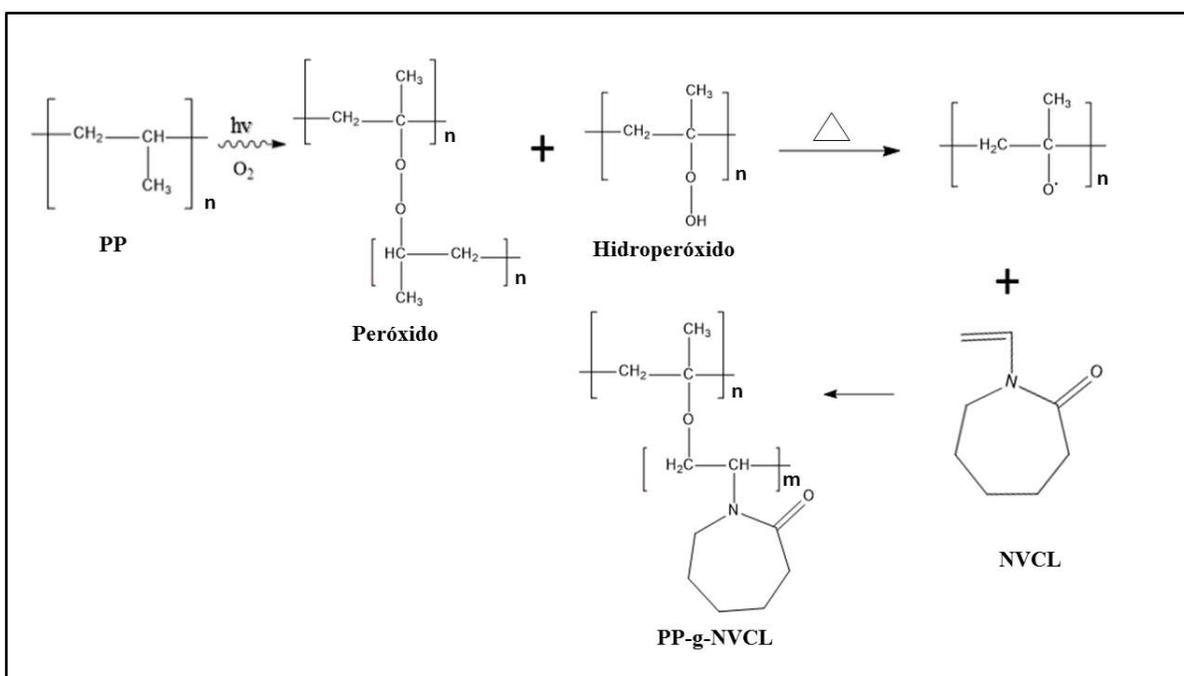
5.2.10 Comportamiento pH sensible del sistema PP-g-NVIM por método de pre-irradiación oxidativa.

El estudio del comportamiento pH sensible de PP-g-NVIM se realizó mediante el hinchamiento de películas de PP-g-NVIM 21% y PP-g-NVIM 40% (Fig. 39), sumergiéndolas en soluciones buffer desde pH 2 hasta pH 10 en donde se puede observar que las películas de PP-g-NVIM 21% (Δ) tuvo una respuesta al disminuir su hinchamiento en pH 7.1 y las películas de PP-g-NVIM 40% (\diamond) disminuyeron su hinchamiento en pH 7.6, por lo que estos valores de pH serian su pH crítico, se debe señalar que el pH critico no depende del porcentaje de hinchamiento.

Esto se debe a que por debajo de pH 7.1 para PP-g-NVIM 21% y 7.6 para PP-g-NVIM 40% los grupos amino del PNVIM se encuentran protonados y las cadenas de PNVIM están solvatadas por moléculas de agua, mientras que para pH por arriba de estos valores los grupos amino se encuentran desprotonados por lo que existe una mayor interacción entre las cadenas del PNVIM que resulta en una disminución del porcentaje de hinchamiento.

5.3 Síntesis de PP-g-NVCL.

La síntesis de PP-g-NVCL se llevó a cabo por el método de pre-irradiación oxidativa de acuerdo a la sección 4.4 en la que se irradiaron películas de polipropileno y posteriormente se pusieron en contacto con la NVCL y en ausencia de oxígeno se sometieron a calentamiento para llevar a cabo la ruptura de los peróxidos e hidroperóxidos para llevar a cabo el injerto de acuerdo al Esquema 8.



Esquema. 8 Síntesis de PP-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

5.3.1 Elección del disolvente.

Para elegir el disolvente adecuado y realizar el injerto de NVCL sobre PP se hicieron pruebas de hinchamiento ya que cuando se utilizan disolventes para llevar a cabo injertos, este debe ser miscible con el monómero y debe ser capaz de hinchar la película. Para esta prueba se utilizaron como disolventes: agua, metanol, acetonitrilo, dioxano, etanol, acetona, tolueno, heptano, hexano, tetrahidrofurano, éter, tetra cloruro de carbono, diclorometano y cloroformo.

En la Figura 40 se muestran los hinchamientos de películas de PP de 1 cm² en los diferentes disolventes durante tres horas y sobre el porcentaje de hinchamiento se muestra el tiempo en que alcanzo el equilibrio. Los disolventes que lograron hinchar un poco las películas de PP fueron: tolueno, heptano, hexano, Tetrahidrofurano, éter, tetracloruro de carbono, diclorometano y cloroformo, por lo que se decidió hacer pruebas de injerto mediante método directo y de pre-irradiación oxidativa.

Fig. 40 Hinchamiento de PP en diferentes disolventes.

Para llevar a cabo el injerto de PP-g-NVCL por método directo se utilizó una dosis de 100 kGy y una concentración de 59 % (v/v) de NVCL, en el caso del injerto de PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa se utilizó una dosis de 100 kGy, una concentración de NVCL de 50% (v/v), una temperatura de 80 °C y un tiempo de reacción de 24 h. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Pruebas de injerto de PP-g-NVCL en diferentes disolventes por método directo y de PIO.

Disolvente	Injerto (%)	
	Método directo	Método de pre-irradiación oxidativa
Cloroformo	0.3	1.3
Diclorometano	1.4	2.3
Éter	4.1	5.0
Heptano	3.9	10.3
Hexano	2.2	7.3
THF	0.9	1.5
Tolueno	5.3	5.2

A pesar de que el diclorometano y el cloroformo fueron los disolventes que más hincharon la película a la hora de realizar el injerto no funcionaron como se esperaba, mientras que el tolueno y el heptano que fueron de los disolventes que hincharon poco a la película fueron los más eficientes por método directo y de pre-irradiación oxidativa respectivamente. Ya que el heptano fue el disolvente que arrojó un porcentaje de injerto mayor fue elegido como el disolvente ideal y el método elegido fue pre-irradiación oxidativa.

5.3.2 Influencia de la concentración en el rendimiento de injerto del PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.

El efecto de la concentración de NVCL en el sistema PP-g-NVCL se determinó en un rango de concentración de NVCL de 30 a 80 % (v/v) de NVCL, utilizando una dosis de 200 kGy, una temperatura de 80 °C y un tiempo de reacción de 40h.

En la Figura 41 se puede ver que a concentraciones de 30 a 50 % (v/v) de NVCL el rendimiento de injerto aumenta conforme aumenta la concentración alcanzando un máximo de injerto a una concentración de 50% (v/v) de NVCL resultando en injertos de alrededor de 12% y a concentraciones mayores de 50% (v/v) el grado de injerto comienza a disminuir debido a que predomina la formación de homopolímero sobre el injerto.

Fig. 41 Rendimiento de injerto de PP-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa en función de la concentración. Dosis= 200 kGy, temperatura= 80 °C, tiempo de reacción= 40 h.

5.3.3 Influencia de la dosis en el rendimiento de injerto para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.

El efecto de la dosis en el grado de injerto de la NVCL sobre PP por método de pre-irradiación oxidativa se estudió en un rango de dosis de 25 a 250 kGy, utilizando una concentración de NVCL de 50% (v/v), una temperatura de 80 °C y un tiempo de 40h. De acuerdo a la Figura 42 conforme aumenta la dosis también lo hace el grado de injerto, esto puede deberse a que a mayores dosis existe una mayor formación de sitios activos, se obtuvieron injertos de 4% para dosis de 25 kGy y de 26% para dosis de 250 kGy. Si se hubieran realizado injertos a dosis mayores seguramente el porcentaje de injerto comenzaría a decaer por la degradación del material.

Fig. 42 Rendimiento del injerto de PP-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa en función de la dosis. Temperatura= 80°C, concentración= 50%, tiempo de reacción= 40h.

5.3.4 Influencia de la temperatura en el rendimiento de injerto para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.

El efecto de la temperatura sobre el rendimiento de injerto de la NVCL sobre PP se realizó en un rango de temperaturas desde 40 a 90 °C, utilizando una dosis de 200 kGy, una concentración de NVCL de 50% (v/v) y un tiempo de reacción de 40 h (Fig. 43). Se hubiera esperado que a mayores temperaturas el grado de injerto fuera mayor, sin embargo no fue así, dando porcentajes de injerto mayores a temperaturas de 50 °C. Sin embargo se decidió que la temperatura óptima para llevar a cabo el injerto de PP-g-NVCL fue de 80 °C debido a que al hacer esta prueba por triplicado la desviación del injerto a la temperatura de 80 °C era casi nula.

Fig. 43 Rendimiento del injerto de PP-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa en función de la temperatura. Dosis= 200 kGy, concentración= 50%, tiempo de reacción= 40 h.

5.3.5 Influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de injerto para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.

El efecto del tiempo de reacción en el grado de injerto de la NVCL sobre PP se estudió en un rango de tiempo de 10 a 60 horas, utilizando una dosis de 200 kGy, una concentración de monómero de 50% (v/v) de NVCL y un temperatura de 80 °C (Fig. 44). Se puede observar que conforme aumenta el tiempo de reacción también lo hace el injerto obteniéndose porcentajes de injerto de 9% para tiempos de 10 horas y 26% para tiempos de 60h. Si se hubiera dejado reaccionar por más tiempo seguramente el grafico presentaría un comportamiento asintótico debido a que se ocuparían todos los sitios activos formados por la ruptura de peróxidos e hidroperóxidos formados en la irradiación.

Fig. 44 Rendimiento del injerto de PP-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa en función del tiempo. Dosis= 200 kGy. concentración= 50%. temperatura= 80 °C.

5.3.6 Caracterización por Infrarrojo para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.

Se realizaron pruebas de infrarrojo para sistemas de PP-g-NVCL por método directo para demostrar la existencia de grupos funcionales y demostrar que se llevó a cabo el injerto (Fig. 45). El espectro a) fue para una muestra de polipropileno para tenerla de referencia, en donde se puede observar la presencia de absorción en 1375 y 1455 cm^{-1} debidas a las torsiones simétrica y asimétrica de los grupos CH_3 , así como bandas entre 2929 y 2838 cm^{-1} debidas a los estiramientos de los grupos CH_2 . El espectro de la PNVCL (b) exhibe bandas en 2844-2923 cm^{-1} para C-H, en 1364 cm^{-1} para CH_3 , en 1475 cm^{-1} para CH_2 y en 1620 cm^{-1} para el carbonilo además de señales de 1420-1475 cm^{-1} que son señales características de la NVCL. En los espectros (c), (d) y (e) correspondientes a PP-g-NVCL 10.3%, PP-g-NVCL 17.7% y PP-g-NVCL 23.6% respectivamente se observa una banda en 1620 cm^{-1} comprobando que se llevó a cabo el injerto de la NVCL ya que esta banda no parece en el espectro (a) del polipropileno.

5.3.7 Caracterización por Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.

La caracterización por DSC se realizó para una muestra de polipropileno (a), PP-g-NVCL 4.1% (b), PP-g-NVCL 5.5% (c), PP-g-NVCL 10.3% (d), PP-g-NVCL 13% (e), PP-g-NVCL 19.5% (f) y PNVCL (g), desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 350 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min. Podemos observar que el punto de fusión de los injertos disminuye respecto al polipropileno conforme aumenta el grado de injerto teniendo un corrimiento de 6.6 °C desde el punto de fusión del polipropileno en 167.1 °C hasta el PP-g-NVCL 1% en 160.6 °C.

Fig. 46 DSC de diferentes injertos de PP-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa. PP (a), PP-g-NVCL 4.1% (b), PP-g-NVCL 5.5% (c), PP-g-NVCL 10.3% (d), PP-g-NVCL 13% (e), PP-g-NVCL 19.5% (f) y PNVCL (g).

5.3.8 Caracterización por Análisis Termogravimétrico. (TGA) para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.

Las pruebas de TGA se realizaron desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 700 °C, la Tabla 20 muestra la temperatura a la que las muestras perdieron el 10% de su peso y el residuo que se obtiene al final de la prueba a 700 °C.

Tabla 20. Pérdida en peso y residuo para diferentes injertos de PP-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

Muestra	TGA (10% pérdida en peso, °C)	Residuo (%) @ 700 °C
PP	420.44	0.99
PP-g-NVCL 4.08%	412.47	0.94
PP-g-NVCL 19.47%	406.45	1.19
PP-g-NVCL 23.82%	377.09	1.96
Poli(NVCL)	180.10	1.03

Estos resultados pueden visualizarse de una mejor manera en un gráfico de pérdida en peso (%) vs temperatura (Fig. 47).

Fig. 47 TGA de diferentes injertos de PP-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa. PP (a), PP-g-NVCL (b), PP-g-NVCL 4% (c), PP-g-NVCL 19.5% (d), PP-g-NVCL 23.8% (e).

5.3.9 Hinchamiento límite para PP-g-NVCL por el método de pre-irradiación oxidativa.

Películas de PP-g-NVCL 5.5% (○), PP-g-NVCL 10.3% (□), PP-g-NVCL 13% (△) y PP-g-NVCL 19.5% (◇) se sumergieron en agua destilada por un tiempo mayor a seis horas para tener la seguridad de que el hinchamiento llegó al equilibrio, los injertos llegaron a su hinchamiento límite en un tiempo de alrededor de una hora. Alcanzando hinchamientos de menos de 1% para PP-g-NVCL 5.5% y de 10% para injertos de PP-g-NVCL 19.5%.

Fig. 48 Hinchamiento de diferentes injertos de PP-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa. PP-g-NVCL 5.5% (o), PP-g-NVCL 10.3% (□), PP-g-NVCL 13% (△) y PP-g-NVCL 19.5% (◇).

5.3.10 Caracterización por ángulo de contacto para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.

El carácter hidrofílico del sistema PP-g-NVCL aumento conforme crecía el grado de injerto de acuerdo a la tabla 21.

Tabla 21. Ángulo de contacto de diferentes injertos de PP-g-NVCL por método de PIO.

Injerto (%)	Ángulo de contacto (°)
0	98.7
5	90.2
18	87.6
26	85.8

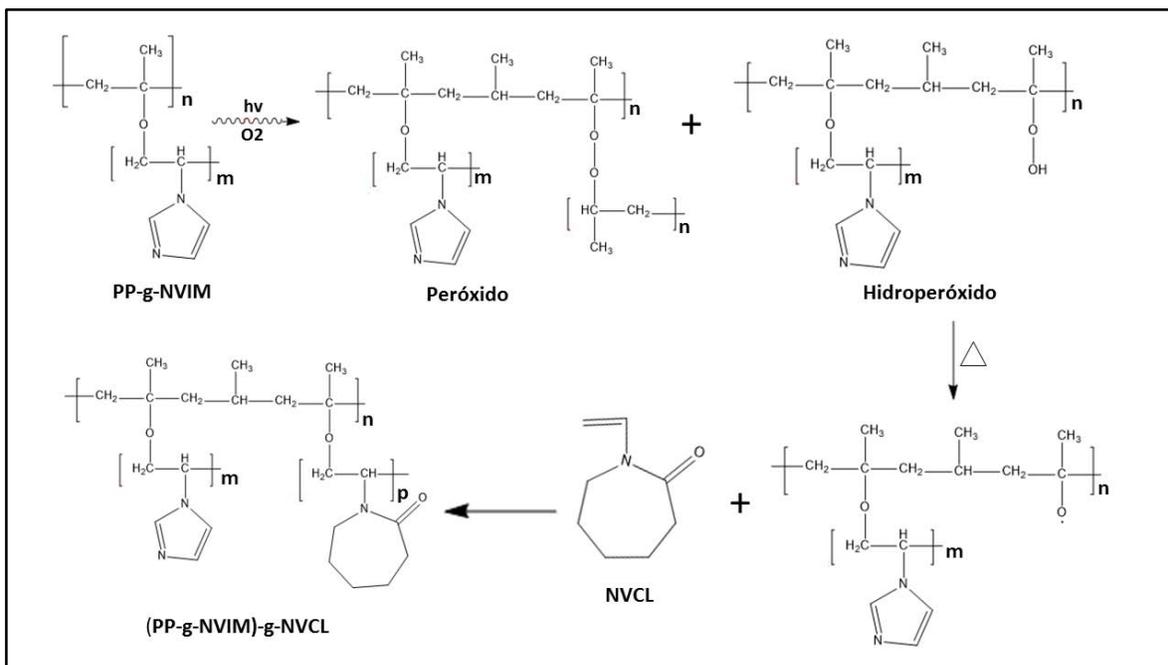
5.3.11 Determinación de la LCST para PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa.

La LCST de PP-g-NVCL 24% previamente hinchado a pH 3, se determinó mediante DSC con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, se obtuvo una respuesta a la temperatura en 45.8 °C tal y como se muestra en la Figura 49.

Fig. 49 LCST mediante DSC de PP-g-NVCL 24% por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

5.4 Síntesis de (PP-g-NVIM)-g-NVCL.

La síntesis de (PP-g-NVIM)-g-NVCL se llevó a cabo en dos pasos, primero injertando NVIM sobre PP por método de pre-irradiación oxidativa y después injertando la NVCL por el mismo método.



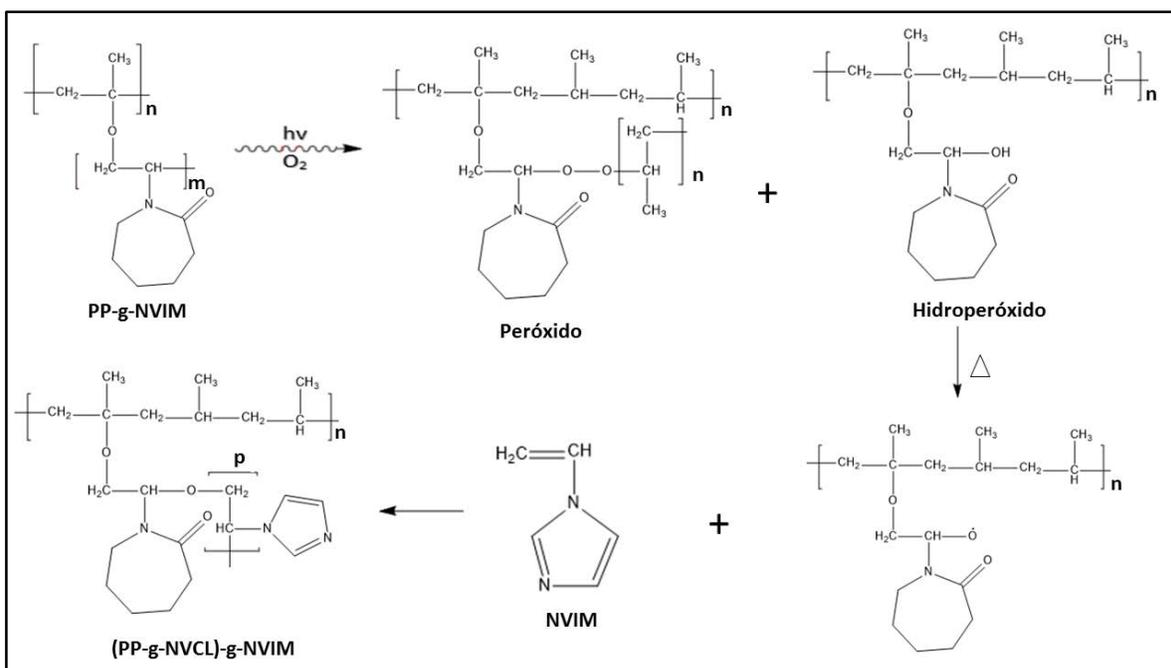
Esquema. 9 Síntesis de (PP-g-NVIM)-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

Tabla 22 Obtención de injertos de (PP-g-NVIM)-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

Muestra	Dosis (kGy)	Concentración (%)	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (° C)	Injerto (%)
1	200	100	40	80	22
	200	50	40		8
2	200	80	40		16.2
	150	50	24		10.2
3	50	50	40		6.8
	50	50	5		2.9

5.5 Síntesis de (PP-g-NVCL)-g-NVM.

La síntesis de (PP-g-MVCL)-g-NVIM se llevó a cabo en dos pasos, primero injertando NVCL sobre PP por método de pre-irradiación oxidativa y después injertando el NVIM por el mismo método de acuerdo al Esquema 10.



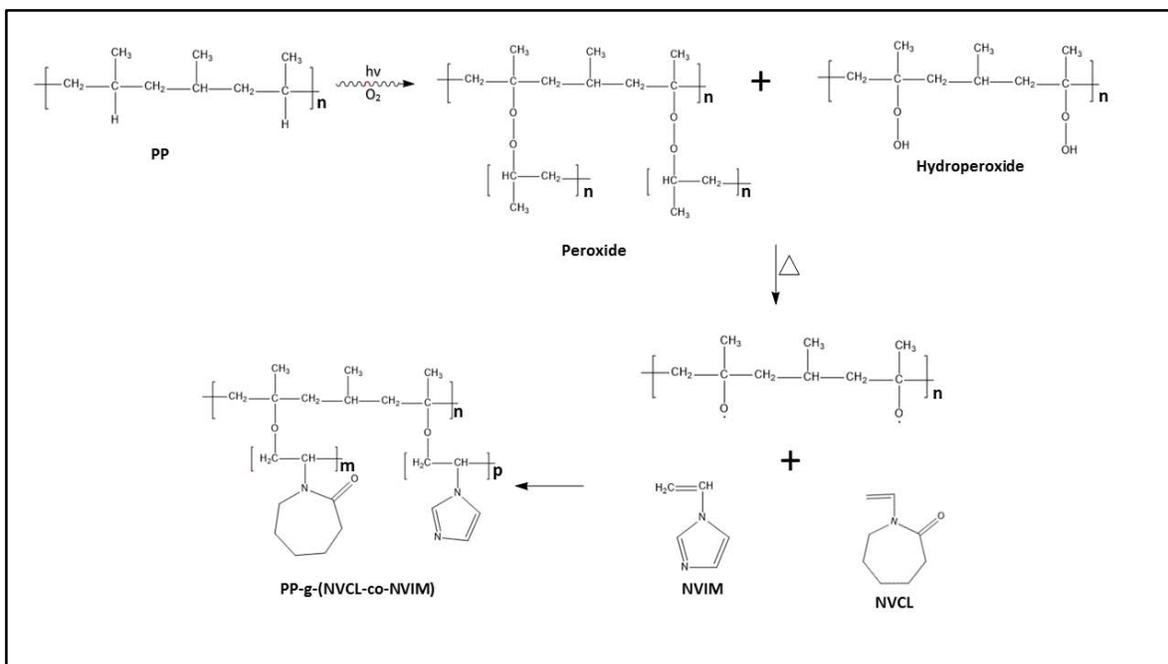
Esquema. 10 Síntesis de (PP-g-NVCL)-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

Tabla 23 Obtención de injertos de (PP-g-NVCL)-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

Muestra	Dosis (kGy)	Concentración	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (° C)	Injerto (%)
1	200	50	40	80	22
	200	100	40		34
2	75	50	40		7.5
	150	50	40		13.5
3	50	50	40		2.7
	50	50	5		5.9

5.6 Síntesis de PP-g-(NVIM/NVCL).

La síntesis de PP-g-(NVIM/NVCL) se llevó a cabo en un paso por método de pre-irradiación oxidativa en un paso de acuerdo al Esquema 11. La desventaja de injertar dos monómeros en un paso es que no se sabe cuánto se injerto de cada uno.



Esquema. 11 Síntesis de PP-g-(NVIM/NVCL) por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

Tabla 24 Obtención de injertos de PP-g-(NVCL/NVIM) por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

Muestra	Dosis (kGy)	concentración	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)	Injerto (%)
1	200	25% NVCL	50	80	39
2		25% NVIM	30		27
3		25% tolueno	12		11
		25% Heptano			

5.7 Caracterización por Infrarrojo de copolímeros de injerto binarios en uno y dos pasos.

El espectro a) fue para una muestra de polipropileno presenta bandas de absorción en 1375 y 1455 cm^{-1} debidas a las torsiones simétrica y asimétrica de los grupos CH_3 , así como bandas entre 2949 y 2838 cm^{-1} debidas a los estiramientos de los grupos CH_2 . El espectro de la PNVCL (b) exhibe una banda en 1620 cm^{-1} para el carbonilo además de señales de 1420-1475 cm^{-1} que son señales características de la NVCL. El espectro (c) que corresponde al PNVIM se observa una señal a 3105 cm^{-1} debido a la vibración de tensión del C-H del anillo del imidazol y una banda a 1636 cm^{-1} debido a la vibración de tensión del C=C aromático; Los espectros (PP-g-NVIM)-g-NVCL (d, 24 y 8%, respectivamente), (PP-g-NVCL)-g-NVIM (e, 22 y 34% respectivamente) y PP-g-(NVIM/NVCL) (f, 39%) muestran la presencia de la banda alrededor de 3105 característica del aromático del imidazol y otra banda alrededor de 1620 cm^{-1} correspondiente al carbonilo de la PNVCL.

Fig. 50 Infrarrojo de injertos binarios en uno y dos pasos.

5.8 Caracterización por Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) de copolímeros de injerto binarios en uno y dos pasos.

La caracterización por DSC de los sistemas binarios se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 350 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min para PP (a), PNVCL (b), PNVIM (c), PP-g-(NVCL/NVIM) (d, 39%), (PP-g-NVCL)-g-NVIM (e, 22 y 34% respectivamente) y (PP-g-NVIM)-g-NVCL (f, 22 y 8% respectivamente). Podemos observar que los injertos binarios presentan una disminución en su punto de fusión respecto al polipropileno con un corrimiento de 11.8 °C desde 167.1 °C para el polipropileno, hasta 155.3 °C para y (PP-g-NVCL)-g-NVIM (e, 22 y 34% respectivamente)

Fig. 51 DCS de injertos binarios en uno y dos pasos. PP (a), PNVCL (b), PNVIM (c), PP-g-(NVCL/NVIM) (d, 39%), (PP-g-NVCL)-g-NVIM (e, 22 y 34% respectivamente) y (PP-g-NVIM)-g-NVCL (f, 22 y 8% respectivamente).

5.9 Caracterización por Análisis Termogravimétrico. (TGA) de copolímeros de injerto binarios en uno y dos pasos.

Los estudios de TGA se realizaron desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 700 °C, la tabla 25 muestra la temperatura a la que las muestras perdieron el 10% de su peso y el residuo que se obtiene al final de la prueba a 700 °C.

Tabla 25. Pérdida en peso y residuos de TGA para injertos binarios en uno y dos pasos.

Muestra	TGA (10% pérdida en peso, °C)	Residuo (%) @ 700 °C
PP	420.44	0.99
Poli(NVIM)	325.56	1.87
Poli(NVCL)	180	1.03
PP-g-(NVIM/NVCL) 39%	404.33	1.05
(PP-g-NVIM)-g-NVCL 24% y 8% respectivamente	402.18	0.94
(PP-g-NVCL)-g-NVIM 22% y 34% respectivamente	410.91	2.52

Estos resultados pueden visualizarse mejor en un gráfico de pérdida en peso vs temperatura (Fig. 52).

Fig. 52 TGA de injertos binarios en uno y dos pasos. PP (a), PNVIM (b), PNVCL (c), PP-g-(NVIM/NVCL) 39% (d), (PP-g-NVCL)-g-NVIM 22% y 34% respectivamente (e), (PP-g-NVIM)-g-NVCL 24% y 8% respectivamente (f).

5.10 Hinchamiento límite de copolímeros de injerto binarios en uno y dos pasos.

Las pruebas de hinchamiento se hicieron durante tres horas para PP-g-(NVCL/NVIM) (○, 39%), (PP-g-NVCL)-g-NVIM (□, 22 y 34% respectivamente) y (PP-g-NVIM)-g-NVCL (△, 22 y 8% respectivamente) (Fig. 53). Se puede notar que el hinchamiento límite se alcanza en un tiempo de aproximadamente una hora y que para (PP-g-NVCL)-g-NVIM el hinchamiento alcanza hasta 45%, esto podría deberse a que en este injerto el hinchamiento ocurre en superficie y en los otros sistemas binarios ocurren en masa.

Fig. 53 Hinchamiento de injertos binarios en uno y dos pasos. PP-g-(NVCL/NVIM) (○, 39%), (PP-g-NVCL)-g-NVIM (□, 22 y 34% respectivamente) y (PP-g-NVIM)-g-NVCL (△, 22 y 8% respectivamente)

5.11 Caracterización por ángulo de contacto de copolímeros de injerto binarios en uno y dos pasos.

El ángulo de contacto para sistemas binarios se determinó para PP-g-(NVCL-co-NVIM) (○, 39%), (PP-g-NVCL)-g-NVIM (□, 22 y 34% respectivamente) y (PP-g-NVIM)-g-NVCL (△, 22 y 8% respectivamente).

Tabla 26. Ángulo de contacto de injertos binarios en uno y dos pasos.

Muestra	Ángulo de contacto (°)
PP	98.7
(PP-g-NVIM)-g-NVCL (22% y 8% respectivamente)	105.2
PP-g-(NVCL/NVIM) 39%	116.2
(PP-g-NVCL)-g-NVIM (22% y 34% respectivamente)	125.5

Tabla 27. Ángulo de contacto de injertos de PP-g-NVIM y PP-g-NVCL

Muestra	Ángulo de contacto (°)
PP	98.7
PP-g-NVIM 15%	76.9
PP-g-NVCL 18%	87.6

Si comparamos el comportamiento de las muestra de la Tabla 26 con las muestras de la Tabla 27 podemos notar que los sistemas binarios tienen un carácter más hidrofóbico que el polipropileno mientras que los copolímeros que contienen un solo monómero presentan un carácter más hidrofílico en comparación con el polipropileno, esto podría deberse a que la NVCL es un monómero anfifílico por lo que en el sistema binario podría comportarse de forma hidrofóbica.

5.12 Determinación de LCST de (PP-g-NVCL)-g-NVIM (22 y 34% respectivamente).

Para esta prueba se utilizó una muestra de (PP-g-NVCL)-g-NVIM (22 y 34% respectivamente) previamente hinchada en buffer pH 3 y se utilizó una rapidez de calentamiento de 1 °C/min, y se obtuvo una respuesta a la temperatura de 30.6 °C, 15.2 °C menos que en PP-g-NVCL 24%, por lo que la LCST disminuyó cuando se le injerto el NVIM a películas de PP-g-NVCL. (Fig. 54)

Fig. 54 LCST mediante DSC de (PP-g-NVCL)-g-NVIM (22% y 34% respectivamente).

5.13 Determinación del pH crítico de copolímeros de injerto binarios.

Para obtener el pH crítico de sistemas binarios se sumergieron películas de (PP-g-NVIM)-g-NVCL (24 y 8% respectivamente) y PP-g-(NVCL/NVIM) (39%) en diferentes soluciones buffer y se registró su hinchamiento de acuerdo a la Figura 55. al igual que el sistema PP-g-NVIM este cambio en el hinchamiento puede deberse a que los grupos amino del PNVIM se encuentran protonados y las cadenas de PNVIM están solvatadas por moléculas de agua, mientras que para pH por arriba de estos valores los grupos amino se encuentran desprotonados por lo que existe una mayor interacción entre las cadenas del PNVIM que resulta en una disminución del porcentaje de hinchamiento. Se obtuvo un pH crítico de 7.7 para PP-g-(NVCL/NVIM) (39%) y de 6.9 para de (PP-g-NVIM)-g-NVCL (24 y 8% respectivamente).

Fig. 55 pH crítico de Injertos binarios. (PP-g-NVIM)-g-NVCL (□, 24 y 8% respectivamente), PP-g-(NVCL/NVIM) (○, 39%).

5.14 Cambio de color de los sistemas sintetizados en comparación con PP.

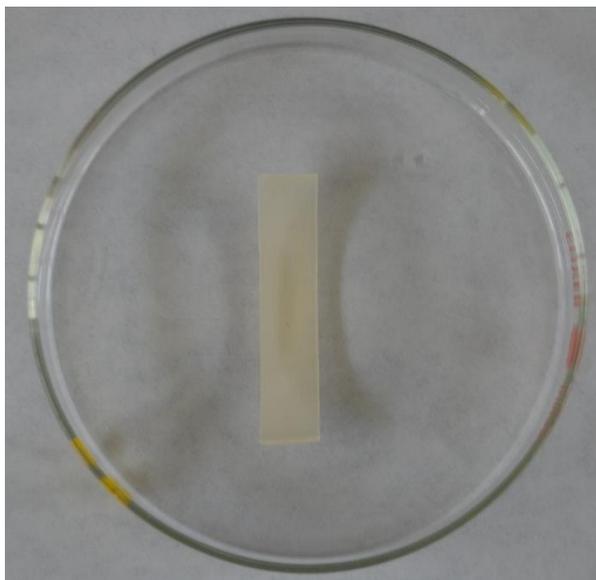


Fig. 56 PP-g-NVIM por método directo.

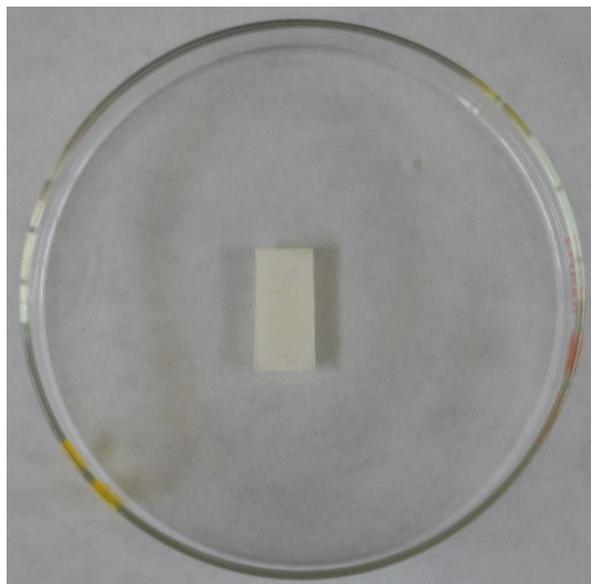


Fig. 57 PP-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

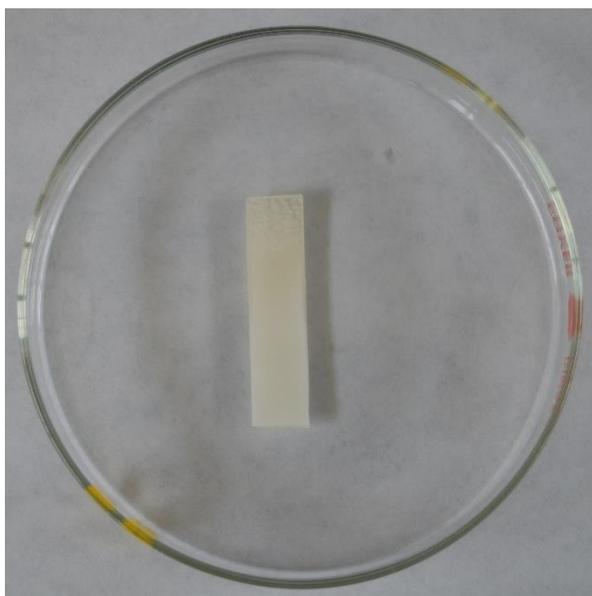


Fig. 58 (PP-g-NVIM)-g-NVCL por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

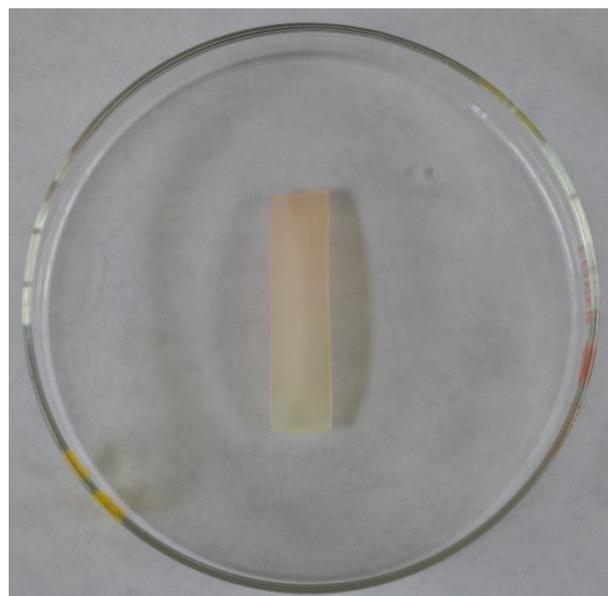


Fig. 59 PP-g-(NVCL/NVIM) por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

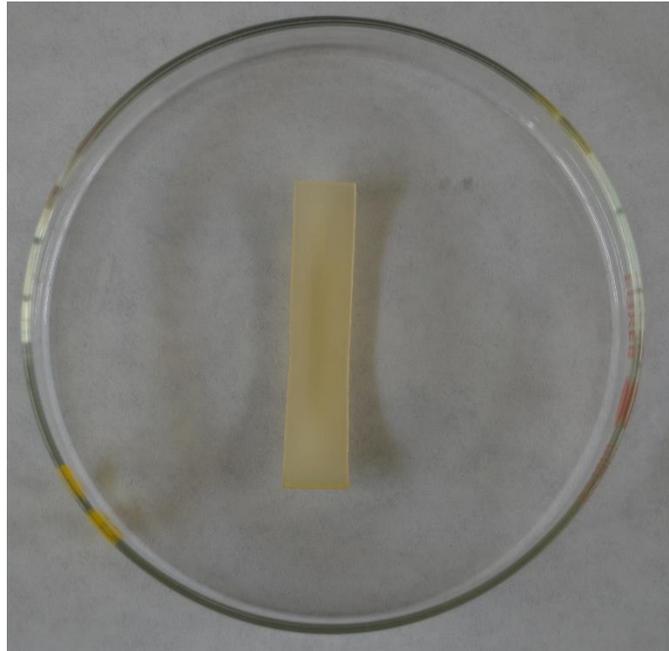


Fig. 60 PP-g-NVIM por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

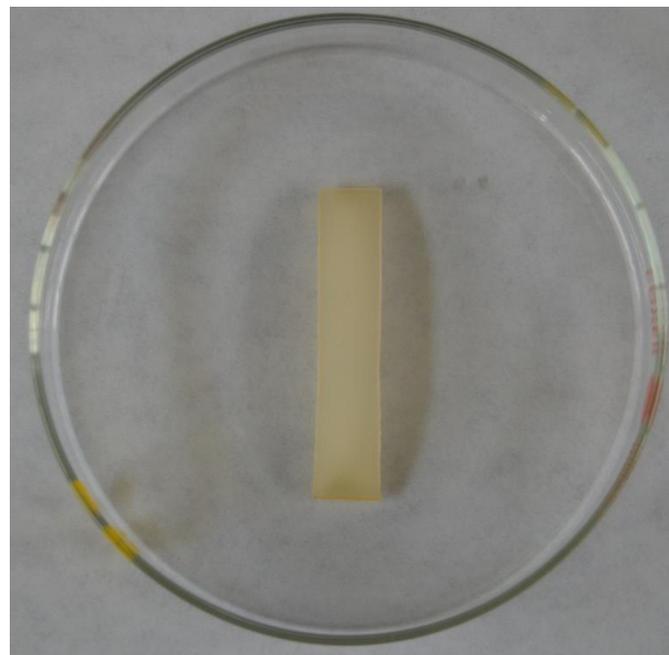


Fig. 61 (PP-g-NVCL)-g-NVIM. por método de Pre-Irradiación Oxidativa.

6. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar películas de PP-g-NVCL por método de pre-irradiación oxidativa. Obteniendo injertos de hasta 26%, ya sea utilizando dosis de 200 kGy, con una concentración de 50% (v/v) de NVCL, una temperatura de 80 °C y un tiempo de 60 horas o dosis de 250 kGy con una concentración de 50% (v/v) de NVCL, una temperatura de 80 °C y un tiempo de 40 horas. Se espera que este sistema pueda tener aplicaciones biomédicas como la carga y liberación de fármacos como por ejemplo el diclofenaco sódico.

Las películas de PP-g-NVCL 24% lograron tener una respuesta a la temperatura en 45.8 °C.

Se lograron sintetizar películas de PP-g-NVIM por método directo obteniéndose injertos máximos de 15% utilizando dosis de 200 kGy, una concentración de NVIM de 50 % (v/v) y por método de pre-irradiación oxidativa se lograron injertos de hasta 25% utilizando dosis de 200 kGy, una concentración de 100 % NVIM (v/v), una temperatura de 80 °C y un tiempo de reacción de 40 horas, aunque se pueden alcanzar injertos más altos dejando reaccionar por más tiempo y aumentando la dosis a 250 kGy con una concentración de monómero de 100% y una temperatura de 80 °C, dándonos cuenta de que el factor del que depende más el injerto es la concentración, ya que en el método directo a concentraciones altas el injerto decae, mientras que en el método de pre-irradiación oxidativa el injerto aumenta conforme lo hace la concentración.

No se podría recomendar un método de síntesis debido a que dependería de la aplicación que se le quiera dar, si se requirieran injertos menores al 15% se recomendaría utilizar el método directo que es más rápido y sencillo y si se requirieran injertos mayores de 15% se debería utilizar el método de pre-irradiación oxidativa.

Películas de PP-g-NVIM 21% y PP-g-NVIM 40% tuvieron una respuesta al pH en 7.1 y 7.6 respectivamente. También se espera que este sistema pueda tener aplicaciones biomédicas ya que el imidazol tiene propiedades antimicrobianas.

Sistemas binarios en uno y dos pasos fueron sintetizados por método de pre-irradiación oxidativa.

Películas de (PP-g-NVCL)-g-NVIM (22% y 24% respectivamente) presentaron una respuesta a la temperatura alrededor de 30.6 °C disminuyendo la LCST que presentó el sistema que solo tenía NVCL (PP-g-NVCL 24%). Cuando se injertaba NVIM sobre PP-g-NVIM el injerto de NVIM aumentaba considerablemente y podría deberse a que se injertaba más sobre la NVCL que sobre el PP.

Películas de (PP-g-NVIM)-g-NVCL (24 y 8% respectivamente) presentaron una respuesta al pH en 6.9. Cuando se injertaba la NVCL sobre películas de PP-g-NVIM, el injerto de la NVCL disminuía y esto podría deberse a que se injertaba más sobre el PP que sobre el NVIM.

Películas de PP-g-(NVCL/NVIM) presentaron una respuesta al pH en 6.9.

Se espera que los sistemas binarios puedan aplicarse también para la carga y liberación de fármacos, presenten las propiedades antimicrobianas del imidazol e inhiban enzimas.

7. REFERENCIAS

Amashta, I.K; Trabanca, K.O; Trabanca, K.D; 2010. Introducción a la ciencia de los materiales. Polímeros: Síntesis y caracterización, Argitalpen Zerbitzua servicio editorial. PP. 91.

Amashta, I.K; Trabanca, K.O; Trabanca, K.D; 2010. Introducción a la ciencia de los materiales. Polímeros: Síntesis y caracterización, Argitalpen Zerbitzua servicio editorial. PP. 245-247.

Amenós, Feliu. 1997. Proyección de hilos. Universidad politécnica de Catalunya. PP. 66.

Anderson, E. B; Long, T. E. 2010. Imidazole and imidazolium- containing polymers for biology and material science applications.

Arenas, E; Tiznado, H; Dominguez, D. 2012. pH-Sensitive electrical behavior of 4-ninylpyridine grafts on poly (propylene) films. PP. 85-91.

Arijit, G; Abhijit, P; Suma, O; Kalyan,K. 2015. Studies on themoresponsive polymers: phase behavior, drug delivery and biomedical applications. (2015) 99-107.

Ansari, A; 2009. Radiation Threats and your Safety. CRC Press, United States of America. PP.27.

Basednjak, A; 2005. Materiales compuestos. Procesos de fabricación de embarcaciones, (1ra ed). Barcelona, UPC.

Bilurbina, L; Liesa, F. 1990. Materiales no metálicos resistentes a la corrosión. MARCOMBO, S.A. España. PP. 81.

Cheng, S.C; Feng, W; Pashikin, I. I; Yuan, L.H; Deng, H. C; Zhou, Y. 2002. Radiation polymerization of thermos-sensitive poly(N-vinylcaprolactam).

Contreras, A; Ramírez, A; Bucio, E. 2013, Grafting Polimerization Induced by Gamma-Rays, México, PP. 293,294

Costa, M. C; Silva, S. M; Antunes, E. F. 2015. Adjusting the low critical Solution temperature of poly (N-isopropyl acrylamide) solutions by salts, ionic surfactants solvents: A rheological study.

Da Silva; A.K.A; 2012. Gamma Radiation, Federal University of Pernambuco- Department of Nuclear Energy, Brazil. PP. 172-173.

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

Ferraz,C. C; Varca, C. G; Ruiz, J. C; Lopes, P. S; Mator, M. B; Lugao, A. B; Bucio, E. 2014. Radiation-grafting of thermo- and pH-responsive poly (N-vinylcaprolactam-co-acrylic acid) onto silicone rubber and polypropylene films for biomedical purposes. PP. 298-303.

Furth, M; Atala, A; Van Dike,M. 2007. Smart biomaterials design for tissue engineering and regenerative medicine. 5068-5073.

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

Hatano, Y; Katsamura, Y; Mozumder, A; 2011. Charged particle and photon interactions with matter. Recent advances, applications and interfaces. CRC Press; United States of America, PP.28.

Hoffman, A.s; Stayton, P.S; Bulmus, V. et al. 2000. Really smart bioconjugates of smart polymers and receptor proteins. J Biomed Mater Res. 52: 577-586.

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo. 2007. Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del heptano.

Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, Thermo Nicolet Corporation.

Lee, E.S; Na, K; and Bee, Y.H.2003. Polymeric micelle for tumor pH-and folate-mediated targeting. J Control Release. 91: 103-113.

Leidenger, O.M; 1997. Procesos industriales. Fondo editorial PUCP. Perú. PP. 143.

López, J.M; 2014. Transformación de materiales termoplásticos. IC editorial. Sección 3.3.

Lozinsky, V. I; Simenel, I. A; Kurskaya, E. A; Kulakova, V. K; Galaev, I.Y; Mattiasson, B; Grinberg. V. Y; Grinberg, N. V; Khokhlov, A. R. 2000. Synthesis of N-vinylcaprolactam polymers in water- containing media.

Luna, M; Bucio, E. 2013, Synthesis and Characterization of Smart Polymers Obtained By Gamma- Ray, México, PP

Maier, C; Calafut, T. 1998. Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook, William Andrew Publishing/Plastics Design Library. New York, USA, PP 92.

Maier, C; Calafut, T.1992. The definitive user's guide and databook. PP. 92.

Moore, J.W; 2014. Chemistry: the molecular science. 3rd ed; Cengage Learning, United states of America.

Muñoz, F. D. 2012. Funcionalización de poliuretano Tecoflex ® con PNIPAAm y PAAC, mediante radiación gamma: aplicación en implantes estímulo-sensibles para la liberación local de vancomicina.

Muñoz, F; Bucio, E. Surface Modification and Functionalization of Polymer Materials by Gamma-Irradiation for Biomedical Applications. CRC Pres. PP. 278-279.

Navarrete, M; Cabrera, L; 1992. Introducción al estudio de los radioisótopos. 2^a ed; UNAM, México. PP. 56-58.

Nikjoo, H; Vehara, S; Emfietzoglou; D; 2012. Interaction of Radiation with Matter. CRC Press, United States of America, PP. 15-16.

Odian, G; 2004. Principles of polymerization. 4 ed; John Wiley and Sons. USA.

Paris, R; Quijada, G. I. 2010. Temperature- and pH-responsive behaviour of poly(2-(2-(methoxyethoxy)ethyl methacrylate-co-N,N-dimethylaminoethylmethacrylate) hydrogels. PP.2156-2163.

Ramírez, J.A; 2013. Síntesis de copolímeros de injerto con respuesta a la temperatura y posibles propiedades antitrombogénicas que contienen 2-hidroxietilmetacrilato y oligoetilenglicolmetiléter metacrilatos. UNAM. PP. 35-36.

Schmid, S.R; 2002. Manufactura, ingeniería y tecnología. 4 ed. Pearson educación, México. PP. 186.

Shubo, F; Shuyan, L; Cunfeng, H; Erli, S; Xinliang, T. 2009. Synthesis of N-vinyl caprolactam.

Siegel. R.A.1993. hydrophobic weak polyelectrolyte gels: Studies of swelling equilibria and kinetics. Adv Polym Sci. 109: 233-267.

Stubbs, M; McSheehy, P.M.J; and Griffiths, J.R. 1999. Causes and consequences of acidic pH in tumors: A magnetic resonance study. Adv Enzyme Regul. 39:13-30.

Teotia, A. K; Sami, H; Kumar, A. 2015. Thermo-responsive polymers: structure and design of smart materials.

Thermogravimetric Analysis (TGA), Beginner's Guide, PerkinElmer.

Wang, B; Liu, H; jiang, T; Li, Q. Chen, Y. 2014. Thermo-ans pH dual-responsive poly(N-vinylimidazole): Preperation, characterization and its switchable catalytic activity. PP. 6036-6043.

Wilson, J.D; Buffa, A.J; 2003. Física. 5 ed; Pearson Educación, México. PP.694.

www.quimica.unam.mx/IM6/pdf/17tolueno.pdf.

Yuan, Y; Randall, T. 2013. Surface Science Techniques, Contact Angle and Wetting Properties. USA, PP. 3,4.