



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DISEÑO DE UN BIOMATERIAL POLIMÉRICO QUE CONTIENE 2-  
[DIETILAMINO] ETILMETACRILATO SOBRE HULE DE SILICONA**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**ALEJANDRA JIMÉNEZ MORALES**



**MÉXICO, D.F.**

**2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

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

**VOCAL:** Profesor: SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

**SECRETARIO:** Profesor: EMILIO BUCIO CARRILLO

**1er. SUPLENTE:** Profesor: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

**2° SUPLENTE:** Profesor: EDUARDO VIVALDO LIMA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE QUÍMICA DE RADIACIONES EN MACROMOLÉCULAS,  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

Dr. Emilio Bucio Carrillo

**SUSTENTANTE:**

---

Alejandra Jiménez Morales



## INDICE

<b>1. Introducción</b> .....	1
<b>2. Objetivos</b> .....	3
2.1 Objetivo general.....	3
2.2 Objetivos particulares.....	3
<b>3. Generalidades</b> .....	4
3.1 Polímero.....	4
3.1.1 Clasificación de los polímeros .....	4
3.2 Polimerización.....	6
3.2.1 Polimerización en cadena.....	6
3.2.1.1 Mecanismo de polimerización por radicales libres .....	7
3.2.2 Radiación ionizante.....	8
3.2.3 Fuentes de radiación .....	8
3.2.4 Irradiador gamma ( $\gamma$ ) .....	9
3.2.4.1 Unidades.....	10
3.2.5 Rayos gamma ( $\gamma$ ).....	10
a) Efecto Fotoeléctrico .....	11
b) Efecto Compton .....	12
c) Creación de Pares .....	13
3.3 Copolímero .....	13
3.4 Injerto inducido por radiación gamma .....	14
3.4.1 Injerto.....	14
3.4.2 Método directo .....	15
3.4.3 Irradiación directa en presencia de vapor .....	16
3.4.4 Preirradiación oxidativa.....	16
3.4.5 Preirradiación no oxidativa.....	17
3.5 Silicona .....	17
3.6 2-[diethylamino] etilmetacrilato (DEAEMA) .....	18
3.7 N-vinilcaprolactama (NVCL).....	19
3.8 Tolueno .....	20
3.9 Etanol.....	21



3.10 Técnicas de caracterización.....	21
3.10.1 Espectroscopía de infrarrojo (FITR-ATR) .....	22
3.10.2 Análisis térmico.....	23
3.10.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	23
3.10.4 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	25
3.10.5 Hinchamiento límite .....	26
3.10.6 Temperatura Crítica de Solución (LCST).....	27
3.10.7 pH crítico.....	28
3.10.8 Ángulo de contacto .....	28
<b>4. Metodología experimental .....</b>	<b>30</b>
4.1 Purificación de las películas de silicona .....	30
4.2.1 Purificación del monómero .....	30
4.2.2 Preparación de las disoluciones .....	30
4.2.3 Desgasificación y sellado de las muestras .....	30
4.2.4 Irradiación de muestras .....	31
4.2.5 Extracción del homopolímero de las muestras .....	31
4.2.6 Secado de muestras .....	32
4.2.7 Cálculo del porcentaje de injerto.....	32
4.3 Síntesis de (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL.....	32
4.4 Injerto en función de la dosis.....	32
4.5 Injerto en función de la concentración de monómero.....	33
4.6 Caracterización .....	34
4.6.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR) .....	34
4.6.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	35
4.6.3 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	35
4.6.4 Hinchamiento límite .....	35
4.6.5 Temperatura Crítica de Solución (LCST).....	36
4.6.6 pH crítico.....	36
4.6.7 Ángulo de contacto .....	36
<b>5. Resultados y discusión .....</b>	<b>37</b>
5.1 Síntesis de SR-g-DEAEMA por método directo .....	37
5.2 Síntesis de (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL por método directo.....	37



5.3 Efecto de la dosis en el porcentaje de injerto.....	38
5.4 Efecto de la concentración del monómero en el porcentaje de injerto .....	40
5.5 Caracterización .....	42
5.5.1 Espectroscopia infrarroja FTIR-ATR.....	42
5.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	43
5.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA).....	44
5.5.4 Hinchamiento límite .....	45
5.5.5 Temperatura Crítica de Solución (LCST).....	48
5.5.6 pH crítico.....	48
5.5.7 Ángulo de contacto .....	49
<b>6. Conclusiones</b> .....	<b>53</b>
<b>7. Referencias</b> .....	<b>55</b>



## 1. Introducción

Las nuevas tecnologías de los polímeros han desarrollado nuevas técnicas de procesamiento que permiten la producción de polímeros con propiedades a la medida, mecánica, eléctricas, etc. Dentro del desarrollo de las ciencias biomédicas se ha descubierto que ciertos polímeros activos poseen características similares a músculos biológicos, como elasticidad, generación de movimiento y tolerancia al daño. Los también llamados polímeros inteligentes, pueden convertir energía química o eléctrica directamente a energía mecánica a través de la respuesta del material [1].

Los materiales poliméricos sintéticos han sido ampliamente utilizados en suministros médicos desechables, materiales protésicos, dentales y en sistemas para la administración de fármacos [2].

Las ventajas principales de los biomateriales poliméricos son su fácil fabricación y reproducibilidad, la versatilidad de presentación (látex, películas, láminas fibras etc.), su precio razonable y además es posible modular sus propiedades físicas y mecánicas.

Los copolímeros son el resultado de la combinación química de dos moléculas de diferente naturaleza. Dentro de los métodos químicos se encuentran las radiaciones que son creadoras de sitios activos en los polímeros y se pueden preparar copolímeros de injerto de naturaleza y propiedades diversas, las cuales pueden ser modificadas de acuerdo a las necesidades.

El injerto inducido por radiación es un método bien conocido desde la década de los 60 y los parámetros que afectan directamente la modificación del material son: dosis e intensidad de radiación, temperatura de reacción, tiempo de reacción y concentración de monómero.

La polimerización por injerto es un método conveniente para modificar las propiedades químicas y físicas de los materiales poliméricos. La técnica de injerto



por radiación ha sido ampliamente utilizada en la modificación de superficies poliméricas dando origen a los copolímeros de injerto [3].

La síntesis por radiación gamma presenta varias ventajas ante otros métodos químicos y radiológicos, ya que no se requiere de iniciadores que después deban de ser removidos y recuperados. Además, la radiación gamma tiene una mayor penetración que los electrones, lo que permite la síntesis en volumen, y permite un manejo más sencillo del proceso de síntesis. Es un método ambientalmente limpio, ecológico y rápido que además brinda un mayor control sobre la síntesis de injerto lo que lo hace más factible para su aplicación industrial.





## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Realizar la síntesis y caracterización de los copolímero de injerto SR-g-DEAEMA y (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL, utilizando radiación gamma y encontrar las condiciones óptimas de síntesis de nuevo material.

### **2.2 Objetivos particulares**

- Sintetizar un copolímero de injerto SR-g-DEAEMA por el método directo.
- Encontrar las condiciones óptimas para lograr el mayor porcentaje de injerto.
- Llevar a cabo la síntesis del copolímero de injerto binario del sistemas (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL, en dos pasos.
- Caracterizar los dos sistemas: SR-g-DEAEMA y (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL; por espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y ángulo de contacto.
- Determinar el tiempo de hinchamiento límite de los copolímeros de los injertos y el medio acuoso.
- Determinar el pH crítico y temperatura crítica de solución.



### **3. Generalidades**

#### **3.1 Polímero**

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. Dichas unidades reciben el nombre de monómeros y la reacción en la que los monómeros se unen entre sí se denomina polimerización [4].

##### **3.1.1 Clasificación de los polímeros**

Según su procedencia:

- Naturales: Seda, lana, celulosa, almidón, proteínas, látex, etc.
- Sintéticos: Fundamentalmente derivados del petróleo.

Las características dependen enormemente de las diferencias en la estructura de las cadenas moleculares, aunque conviene destacar que algunos polímeros no pertenecen sólo a un grupo de los anteriores. Por tanto según este criterio se pueden clasificar en:

- Lineales. En este caso las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles y pueden unirse entre sí por fuerzas de van der Waals. Ejemplo: Polietileno (PE), Poliestireno (PS), Polipropileno (PP), Polimetacrilato de metilo (PMMA), Poliamida (PA), etc.
- Ramificados. Son polímeros cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias. Estas ramificaciones son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero y disminuyen la eficiencia del empaquetamiento, obteniéndose por tanto, polímeros de menor densidad.
- Entrecruzados. En estos la cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes.
- Reticulados. Son polímeros compuestos por unidades trifuncionales que tienen tres enlaces covalentes activos, formando redes tridimensionales, en

lugar de cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bifuncionales.

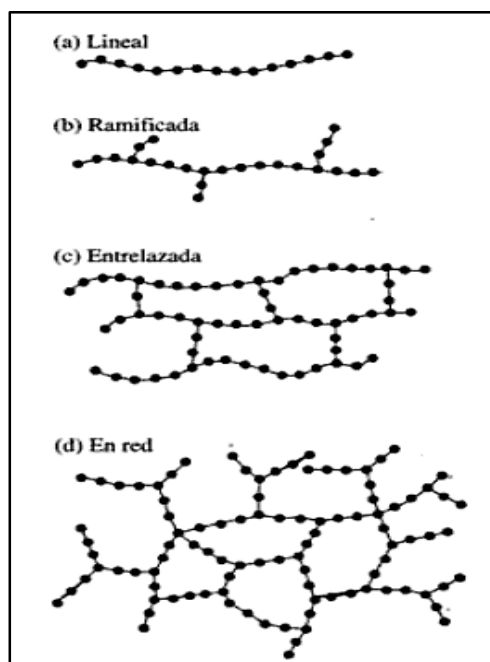


Figura 1. Morfología de polímeros

Según el mecanismo de polimerización:

- Polímeros de adición. Polímeros que parten de monómeros que poseen al menos un doble enlace. En la polimerización por adición se distinguen tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Ejemplo: polietileno, poliestireno, polipropileno y polimetacrilato de metilo.
- Polímeros de condensación. Se obtiene al reaccionar por etapas dos moléculas simples diferentes. En una primera etapa, dicha molécula reacciona entre sí para formar otra especie química, eliminándose moléculas sencillas como  $H_2O$ ,  $HCl$ , etc. Ejemplo: Poliamidas, Baquelitas y poliésteres.

Según su respuesta mecánica frente a temperatura:

- Elastómeros. Son polímeros amorfos con una temperatura de transición vítrea baja. Tienen una capacidad característica de sufrir grandes



deformaciones elásticas sin ruptura. Se estiran pero después regresan a su forma original una vez retirada la fuerza.

- Termoplásticos. Se reblandecen por efecto de la temperatura pudiéndose conformar varias veces por efecto de la presión y la temperatura. Ejemplo: polietileno, polipropileno, poliestireno, politetrafluoretileno, etc.
- Termoestables. Este tipo de polímeros una vez que son conformados endurecen y se hacen rígidos, sin posibilidad de volver a reblandecerse por efecto de la temperatura. Su fabricación generalmente es en molde. La mayoría de plásticos termoestables consiste en una red covalente de átomos de carbono enlazados entre sí para formar un sólido rígido. Ejemplo: resinas fenólicas (baquelita), poliésteres, resinas epoxy, etc [5].

### **3.2 Polimerización**

El término polimerización refiere a la serie de reacciones que se llevan a cabo para formar una cadena polimérica, existen distintas reacciones características que determinan los “métodos de síntesis” de los polímeros de acuerdo a las características reactivas de los monómeros.

#### **3.2.1 Polimerización en cadena**

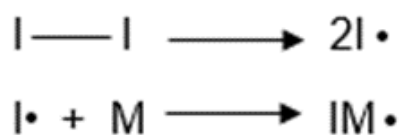
La polimerización en cadena se caracteriza por la aparición de especies activas (iniciadores) o centros activos. Éstos agregan una molécula de monómero tras otra de manera que después de cada adición de monómero se crea un nuevo sitio activo, el cual es, de nuevo, capaz de añadir otra molécula de monómero. Estas especies se forman a partir de compuestos que generan radicales libres, de compuestos metálicos, de apertura de anillo, o de moléculas iónicas (o por lo menos altamente polarizables) en las etapas iniciales [6]. Para que la reacción de polimerización se lleve a cabo se requiere de tres tipos de reacciones (etapas): iniciación, propagación y terminación. A través de estas tres reacciones se puede esquematizar el mecanismo de polimerización en cadena.



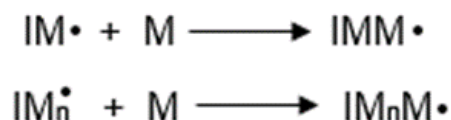
### 3.2.1.1 Mecanismo de polimerización por radicales libres

En un mecanismo por medio de radicales libres se presentan tres pasos principales: iniciación, propagación y terminación, en este caso la terminación, puede ser por desproporción o por combinación.

Los indicadores de la reacción, vía radicales libres, incluyen compuestos orgánicos que tengan un grupo lábil, como azo ( $-N\equiv N$ ), disulfuro ( $-S-S-$ ) o peróxidos ( $-O-O-$ ). El enlace lábil del iniciador puede romperse por medio de calor o por radiación electromagnética como UV o  $\gamma$ . La iniciación para el mecanismo vía radicales libres, consiste en una disociación del iniciador para formar dos especies radicales, seguidas de la adición de un monómero al radical, a esto se le conoce como el paso de asociación.

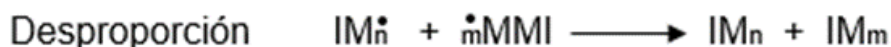


En el paso de propagación, se comienza a adicionar monómeros adicionales a la especie monomérica ya activa. La propagación continuará hasta que ocurra algún proceso de terminación.



Un mecanismo de terminación posible, se da por combinación, éste se da cuando dos cadenas de propagación de radicales se unan, la unión dará como resultado un enlace covalente entre dos cadenas poliméricas con diferentes grados de polimerización.

La terminación puede ocurrir también debido a una reacción de desproporción, en esta se obtienen dos cadenas, una terminará con un grupo carbono insaturado mientras que la otra terminará completamente insaturada.



### 3.2.2 Radiación ionizante

La radiación ionizante o radiación de altas energías se define como la radiación con energía suficiente para extraer un electrón de su átomo; en el instante en el que el electrón sale desprendido del átomo al que pertenecía, éste se ioniza. La ionización producida por una radiación incidente que interacciona con la materia puede ser directa o indirecta. La radiación electromagnética (rayos X y  $\gamma$ ) es radiación indirectamente ionizante. La radiación directamente ionizante son las partículas cargadas (como los electrones y las partículas alfa) [7].

### 3.2.3 Fuentes de radiación

El  $^{60}\text{Co}$  es un isótopo radiactivo que emite radiación  $\beta^-$ . El isótopo  $^{60}\text{Co}$  tiene un tiempo de vida media de 5.25 años y una  $\lambda = 0.132 \text{ años}^{-1}$ . El  $^{60}\text{Co}$  se puede producir a partir del bombardeo con neutrones al  $^{60}\text{Co}$ .

Este isótopo radioactivo emite dos líneas beta, una de muy baja energía (0.314 MeV) aunque en gran proporción y una de alta energía (1.488 MeV) en un menor porcentaje (0.01% de la radiación beta emitida por el  $^{60}\text{Co}$  es de alta energía).

Al emitir la radiación el cobalto llega a  $^{60}\text{Ni}$  en un estado excitado de alta energía, des-excitándose el emitir dos líneas de rayos gamma, de 1.173 MeV y de 1.332 MeV. Estos rayos gamma se aprovechan para la experimentación en química de radiaciones.

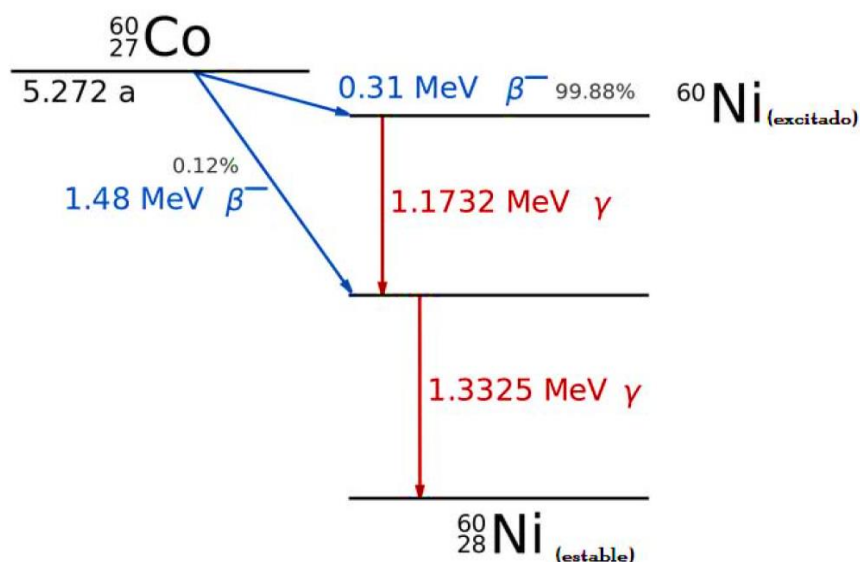


Figura 2. Diagrama de decaimiento del  $^{60}\text{Co}$

### 3.2.4 Irradiador gamma ( $\gamma$ )

Los irradiadores gamma son útiles para llevar a cabo procesos inducidos por la radiación ionizante. En ellos se usa material radiactivo, principalmente  $^{60}\text{Co}$  o  $^{137}\text{Cs}$ . Pueden ser utilizados para: el estudio de compuestos poliméricos, ácidos o arcillas; estudiar la modificación de los diversos vegetales; analizar la respuesta de equipos y materiales en atmósferas corrosivas y de envejecimiento por radiación; la esterilización de cosméticos, condimentos, material de laboratorio y médico.

Para la realización del presente trabajo se contó con un irradiador gamma de cobalto-60, Gammabeam 651 PT (GB651 PT) [8].

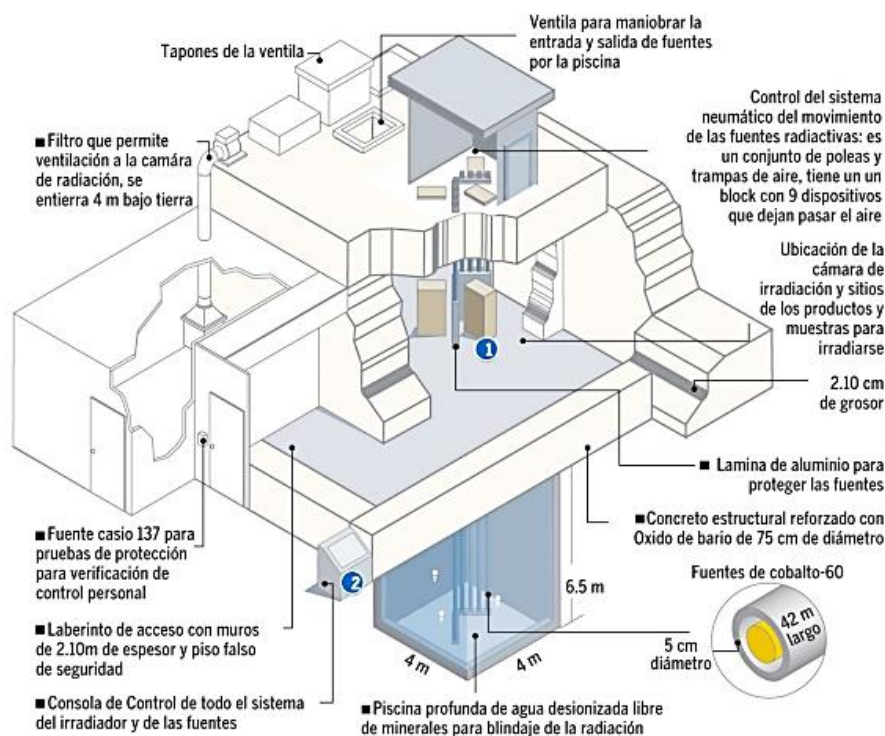


Figura 3. Esquema de las partes que componen al Irradiador Gammabeam 651 PT  $^{60}\text{Co}$

### 3.2.4.1 Unidades

A la cantidad de radiación absorbida por la materia se le llama dosis de radiación, existen varias unidades que miden la dosis absorbida por la materia. La unidad en el sistema Internacional (SI) es el J/kg, que recibe el nombre especial de gray (Gy). Anteriormente se utilizaba el rad, y su equivalencia corresponde a:  $1\text{ rad}=0.01\text{ Gy}$ .

### 3.2.5 Rayos gamma ( $\gamma$ )

Los rayos gamma son ondas electromagnéticas que poseen frecuencias y energías muy altas (por arriba de  $10^{19}\text{ Hz}$  y d  $100\text{ keV}$ , respectivamente) de igual manera poseen una longitud de onda muy corta. Cuando son sometidos a la acción de campos eléctricos de núcleos atómicos o electrones, éstos no sufren desviación en su trayectoria debido a que carecen de carga eléctrica. Son producidos por la desexcitación de un núcleo de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos.



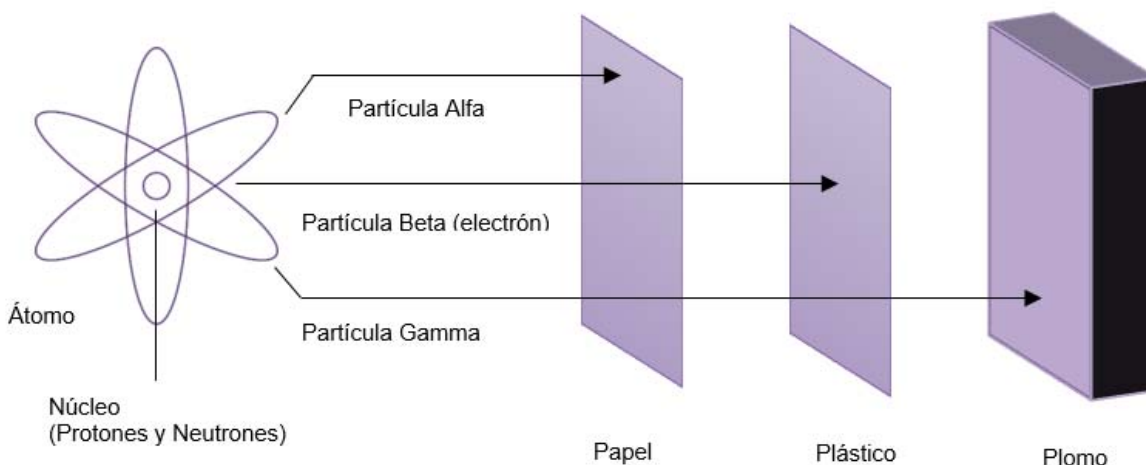


Figura 4. Comparación del poder de penetración de diferentes tipos de radiación

La Figura 4 compara la capacidad de alcance de las partículas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , ya que una hoja de papel puede frenar las partículas  $\alpha$ , mientras que se necesita un pedazo de plástico o metal para frenar las partículas  $\beta$ , sin embargo, para poder frenar las partículas  $\gamma$  es necesario plomo u hormigón.

Por sus características ésta radiación se ha utilizado en la esterilización de equipamiento médico, de productos alimentarios, en la realización de tomografías y radioterapias, así como para la síntesis de nuevos materiales poliméricos [9].

La interacción de la radiación gamma con la materia se puede efectuar por medio de tres mecanismos diferentes: por efecto fotoeléctrico, por efecto Compton o por producción de pares.

Cuando el lugar que queda vacante es ocupado por un electrón externo, se puede liberar la energía restante en forma de rayo X (efecto de fluorescencia) o expulsar un electrón periférico (efecto Auger), lo que ocasiona que el átomo quede doblemente ionizado. La energía del fotón incidente es de 60 keV.

#### a) **Efecto Fotoeléctrico**

Se le conoce como efecto fotoeléctrico al proceso mediante el cual un fotón transfiere toda su energía a un electrón atómico de las capas internas (K, L, M y N) de un material y éste es expulsado. Para que el electrón sea expulsado es necesario

que la energía suministrada sea superior a la energía de ligadura del electrón al átomo.

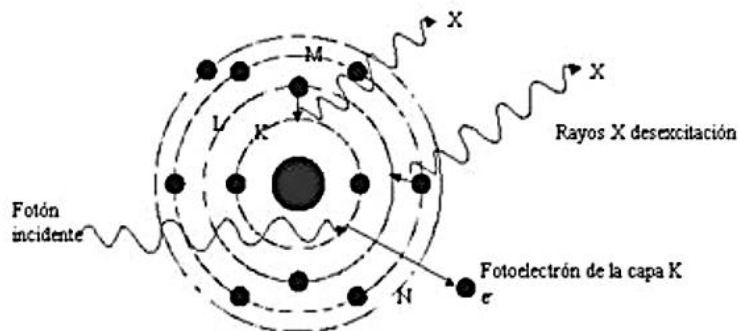


Figura 5. Efecto Fotoeléctrico

Este efecto es el mecanismo de transferencia de energía dominante para fotones de rayos  $\gamma$  y con energías por debajo de 50 keV pero pierde relevancia a energías más elevadas.

### **b) Efecto Compton**

En el Efecto Compton el fotón y el electrón colisionan esencialmente como partículas, después de la colisión el fotón continúa su trayectoria en una nueva dirección con su energía disminuida, mientras que el electrón liberado parte con el resto de la energía entrante. Como resultado final obtenemos un fotón de menor energía y un electrón disociado de su orbital. Este efecto prevalece, en general, para fotones cuyas energías están comprendidas entre 60 keV y 25 MeV.

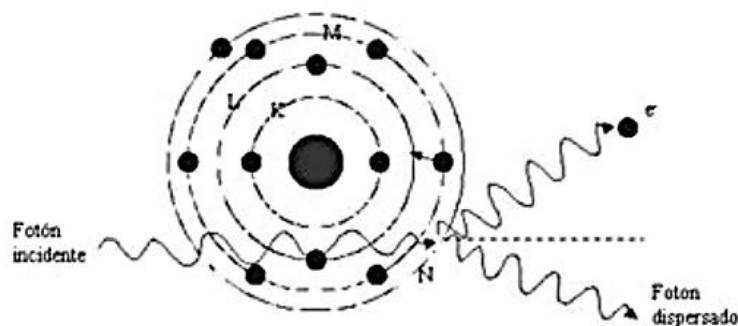


Figura 6. Efecto Compton

### c) Creación de Pares

El efecto de creación de pares ocurre en el campo magnético de un núcleo del material absorbente y corresponde a la creación de un par electrón-positrón a expensas de un fotón  $\gamma$  incidente que desaparece en el mismo punto. El positrón, una vez perdida prácticamente toda la energía cinética, se combina con un electrón aniquilándose y apareciendo en su lugar dos fotones que se mueven en direcciones opuestas. Esta radiación secundaria, denominada radiación de aniquilamiento, acompaña normalmente la absorción de los rayos  $\gamma$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) de alta energía por la materia [10].

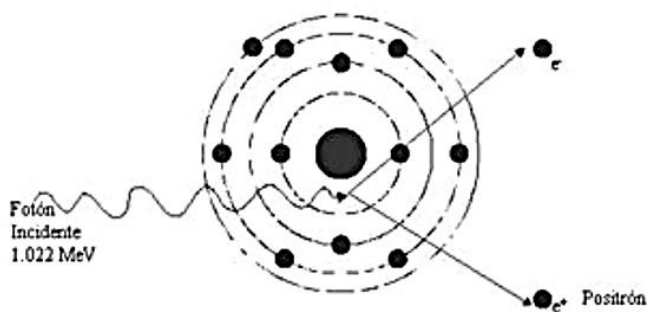


Figura 7. Creación de pares electrón-positrón

### 3.3 Copolímero

Un copolímero es una macromolécula compuesta por dos o más monómeros o unidades respectivamente distintas, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos.

Los copolímeros pueden poseer diferentes arreglos de sus meros constituyentes:

- Alternante. En el cual los meros se repiten uno cada vez.
- Aleatorio. Los meros están acomodados al azar y la frecuencia depende de la proporción relativa de los monómeros iniciales.
- Bloque. Los meros del mismo tipo tienden a agruparse en largos segmentos a lo largo de la cadena.
- Injerto. Los meros de un tipo reaccionan con el polímero inicial quedando como ramas a un tronco de mero de otro tipo [11].

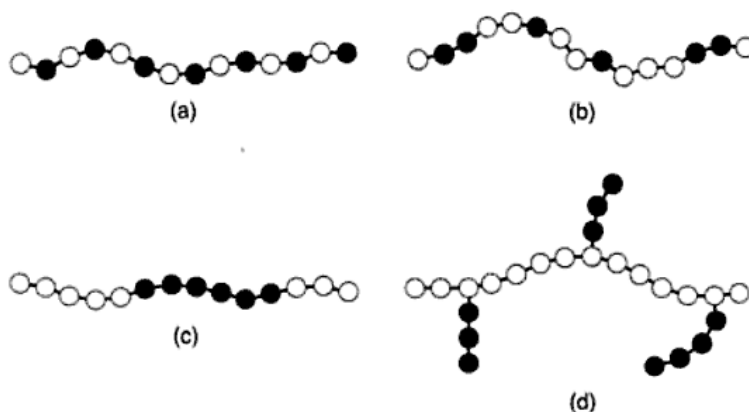


Figura 8. Estructuras de copolímeros: (a) alternante, (b) al azar, (c) bloque e (d) injerto

### 3.4 Injerto inducido por radiación gamma

#### 3.4.1 Injerto

El injerto se puede definir como una modificación de polímero donde principalmente un monómero diferente está unido a un polímero existente a través de un enlace de unión covalente. La técnica de injerto está dirigida principalmente a la combinación de las propiedades de dos polímeros.

El injerto es un proceso de radicales libres, que puede ser iniciada químicamente, foto-químicamente y con el uso de radiación ionizante. El injerto inducido por la radiación tiene las siguientes ventajas sobre los métodos convencionales de injerto:

- Es simple, preciso, fácil de controlar y un proceso relativamente limpio.
- Aditivos o catalizadores rara vez se requieren.
- El calentamiento local puede ser evitado a diferencia del método químico, por lo tanto los monómeros térmicamente sensibles se pueden injertar.
- La absorción de energía por el sustrato del polímero inicia el proceso de radicales libres a diferencia del método químico.
- No se requiere energía de activación para la iniciación del proceso, ya que es un paso independiente de la temperatura.
- Por su alta capacidad de penetración hace que sea apropiado para injerto sobre sustratos sólidos.



- Existe posibilidad de realizar el injerto de mosaico (injerto de monómeros diferentes en diferentes porciones de los mismos sustratos) en el sustrato sólido, como el injerto se puede dirigir a la ubicación de interés [12].

La copolimerización por injerto por medio de radiación puede llevarse a cabo por diferentes métodos, los cuales se detallan a continuación.

### 3.4.2 Método directo

El método directo se refiere a la irradiación simultánea de un polímero con un monómero (B) o a un monómero absorbido en un polímero, en una atmosfera libre de oxígeno. Éste método aunque posee la ventaja de proporcionar altos rendimientos de injerto presenta como desventaja la formación simultanea de homopolímero ( $B_q$ ), esto conlleva a que el monómero se consuma de manera indeseable y complique la separación del copolímero de injerto puro.

La homopolimerización se induce debido a la presencia de las especies activas ( $R^*$ ) producidas en el medio o por las generadas en el mismo monómero en su proceso de excitación al interactuar directamente con la radiación. La reacción puede esquematizarse de la siguiente forma:

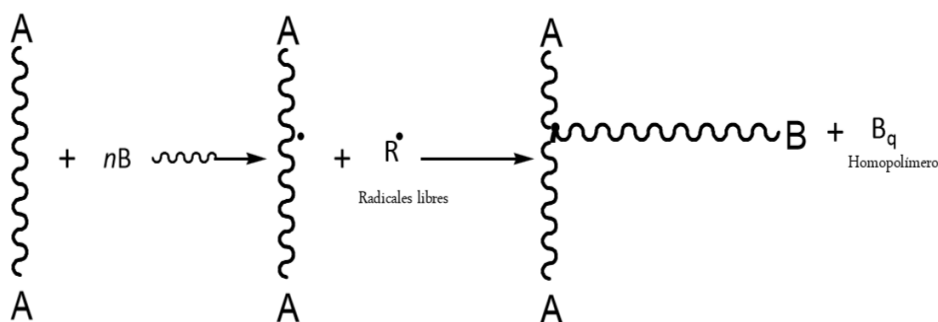


Figura 9. Mecanismos de injerto por irradiación directa

Es posible contrarrestar la homopolimerización por medio de la adición de un inhibidor, con la disminución de la concentración y/o la intensidad de la radiación y teniendo cuidado en la elección del monómero y del polímero.



Generalmente la mejor combinación para sintetizar este tipo de compuestos es un polímero que sea muy sensible a la radiación (que forme una alta concentración de radicales libres) y un monómero que no sea muy sensible. La sensibilidad normalmente se mide en términos del rendimiento radioquímico (G), que representa el número de moléculas transformadas por 100 eV de energía absorbida.

### **3.4.3 Irradiación directa en presencia de vapor**

El método requiere el uso de ampollas especiales que no permiten el contacto directo entre el monómero y la película a injertar. Para llevar a cabo el proceso el sistema debe estar libre de oxígeno. Posteriormente la ampolla se coloca en un dispositivo de plomo cuidando que éste sólo cubra al monómero, lo cual permitirá que la radiación ionizante incida sólo sobre la película. El injerto dará inicio cuando la película y los vapores del monómero entre en contacto. El mecanismo de injerto es el mecanismo esquematizado para el caso de irradiación directa descrito con anterioridad.

### **3.4.4 Preirradiación oxidativa**

En éste método se irradia una película en presencia de aire con el fin de formar grupos peróxido e hidroperóxidos alrededor de la cadena principal. Posteriormente el polímero irradiado se pone en contacto con una disolución monomérica, se elimina el oxígeno de la ampolla y se somete a una cierta temperatura durante determinado tiempo, con el fin de producir la descomposición de los grupos peróxido. Con esto se generan sitios activos en la matriz polimérica lo que conllevará a la iniciación de la polimerización del monómero para finalmente obtener el copolímero de injerto correspondiente. La formación de homopolímero se llevará a cabo, de igual manera, dado que los hidroperóxidos forman radicales  $\cdot\text{OH}$  y estos ocasionan la iniciación de la polimerización del monómero.

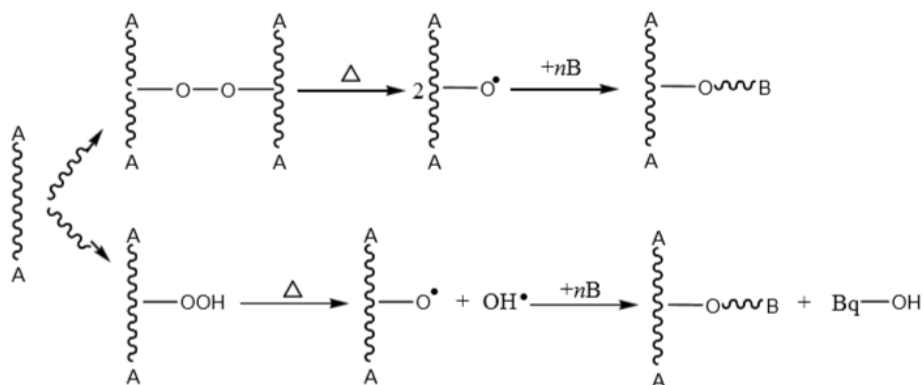


Figura 10. Mecanismo vía preirradiación oxidativa

### 3.4.5 Preirradiación no oxidativa

La película se irradia en ausencia de aire o bajo un atmosfera inerte para formar radicales libres atrapados en la matriz cristalina del polímero. Posteriormente se añade el monómero cuidando que no se pierda la atmósfera inerte, para que pueda difundirse a través del polímero a los sitios con radiales. Éste método no es muy eficiente debido a la baja concentración de radicales que pueden ser atrapados; y a que la homopolimerización puede llegar a ocurrir debido a las reacciones de transferencia de cadena [13].

### 3.5 Silicona

Las siliconas o polisiloxanos son una clase de polímero sintético compuesto de una cadena principal de átomos alternados de silicio y oxígeno Si-O-Si. Los átomos de silicio que conforman la cadena principal suelen estar unidos a grupos orgánicos, por ejemplo, grupos metilo. A esta clase de polisiloxanos se les conoce como polidimetilsiloxanos PDMS.

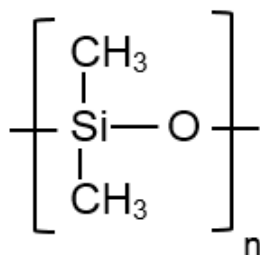


Figura 11. Estructura de la silicona (polidimetilsiloxano)

La silicona presenta biocompatibilidad entre otras propiedades interesantes como flexibilidad, resistencia mecánica, estabilidad térmica, una temperatura de transición vítrea de alrededor de los  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el punto de fusión cerca de los  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , alta hidrofobicidad y baja tensión superficial.

La silicona es un biomaterial importante usado en prótesis diversas con fines biomédicos, como supletorios en funciones mecánicas de algunos órganos como la tráquea o tejidos cartilaginosos, o bien implantes estéticos [14].

### 3.6 2-[dietilamino] etilmetacrilato (DEAEMA)

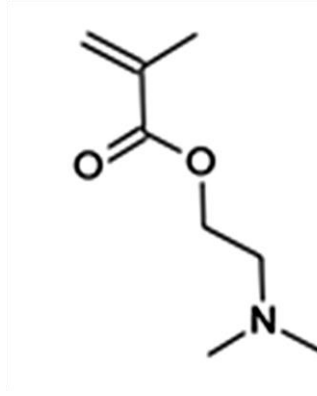


Figura 12. Estructura de 2-[dietilamino] etilmetacrilato (DEAEMA)

El 2-[dietilamino] etilmetacrilato o DEAEMA contiene un grupo metacrilato altamente reactivo. Este grupo es el responsable de la facilidad de polimerización. Se ha utilizado como monómero para la fabricación de sistemas de liberación de fármacos y la funcionalización de matrices poliméricas y de membranas específicas [15,16].

El poli(DEAEMA) es un polímero catiónico altamente estudiado que presenta sensibilidad a estímulos externos como pH y temperatura. Se ha encontrado en la literatura que el PDEAEMA posee una temperatura crítica de solubilidad inferior (LCST) en un pH de 7 alrededor de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Este monómero ha sido estudiado anteriormente para diferentes usos, sobre todo en la modificación superficial de polímeros y para la fabricación de nuevos dispositivos de liberación de fármacos [17].





El DEAEMA se obtuvo de SIGMA-ALDRICH

- Densidad (g/mL @ 25°C): 0.9333
- Masa molar (g/mol): 157.22
- Punto de fusión (°C/mmHg): 186/760

### 3.7 N-vinilcaprolactama (NVCL)

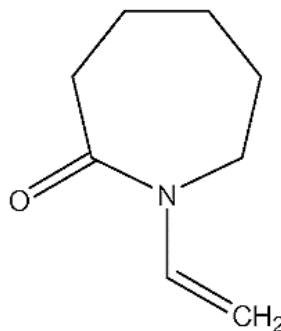


Figura 13. Estructura de N-vinilcaprolactama (NVCL)

La vinilcaprolactama es un monómero anfifílico debido a que contiene grupos hidrófilos (amida) e hidrófobos (grupo vinilo y grupos alquilo del anillo de la lactama). La VCL es parcialmente soluble en agua, siendo su solubilidad de 8.5% en peso. La solubilidad en agua del correspondiente homopolímero, poli(N-vinilcaprolactama) (PVCL), varía con la temperatura. La presencia de los grupos hidrófobos e hidrófilos hace que coexistan fuerzas repulsivas y atractivas.

El poli(N-vinilcaprolactama) es uno de los polímeros termosensibles conocidos, que es no iónico, biocompatible, soluble en agua y se somete a una separación de fases sobre 37 °C. PVCL tiene relativamente alta resistencia a la hidrólisis y no produce aminas de bajo peso molecular tóxicas durante la hidrólisis. Por otra parte, los ensayos de citotoxicidad realizados con muestras PVCL (pesos moleculares superiores a 300 kDa) revelan que fueron bien toleradas en los cultivos celulares analizados a concentraciones por debajo de 10.0 mg ml<sup>-1</sup> [18].

La NVCL se obtuvo de SIGMA-ALDRICH

- Densidad (g/mL @ 25°C): 1.029



- Masa molar (g/mol): 139.19
- Punto de fusión (°C): 34

### 3.8 Tolueno

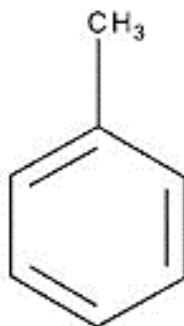


Figura 14. Estructura del tolueno

El tolueno es un líquido incoloro con un característico olor aromático. Es menos denso que el agua, inmiscible 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, reemplazando al benceno. 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 [19].

El tolueno se obtuvo de Baker y se usó tal cual.

- Densidad (g/mL @ 25°C): 0.8623
- Masa molar (g/mol): 92.13
- Punto de fusión (°C): -95



### 3.9 Etanol

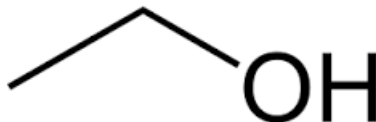


Figura 15. Estructura del etanol

El etanol es un líquido incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante. También se conoce como alcohol etílico. Sus vapores son más pesados que el aire. Se obtiene, principalmente, al tratar etileno con ácido sulfúrico concentrado y posterior hidrólisis.

El etanol se utiliza industrialmente para la obtención de acetaldehído, vinagre, butadieno, cloruro de etilo y nitrocelulosa, entre otros. Es muy utilizado como disolvente en síntesis de fármacos, plásticos, lacas, perfumes, cosméticos, etc. También se utiliza en mezclas anticongelantes, como combustible, antiséptico en cirugía, como materia prima en síntesis y en la preservación de especímenes fisiológicos y patológicos [20].

El tolueno se obtuvo de Baker y se usó tal cual.

- Densidad (g/mL @ 20°C): 0.7893
- Masa molar (g/mol): 46.07
- Punto de ebullición (°C): 78.3

### 3.10 Técnicas de caracterización

El conjunto de técnicas de caracterización que nos permiten conocer las propiedades de un material polimérico deben ser complementarias, ya que resulta sumamente importante mejorar los procesos de obtención con el objetivo de poder disponer de mejores o nuevos materiales y productos. La caracterización de macromoléculas comprende métodos y técnicas de evaluación de parámetros y comprende.

- i) Composición química forma y tamaño



- ii) Pesos moleculares y distribución
- iii) Orden creciente en estado sólido
- iv) Comportamiento térmico

El principal objetivo para determinar la estructura molecular de una cadena polimérica es relacionar la estructura del polímero y las propiedades del mismo en su aplicación final.

### **3.10.1 Espectroscopía de infrarrojo (FITR-ATR)**

El análisis de vibraciones de los materiales poliméricos a través de la espectroscopia infrarrojo, es un método experimental apropiado para obtener información sobre parámetros estructurales de los mismos. Así, además de poderse analizar la especies químicas presentes en el compuesto, es posible obtener entre otros, datos sobre el estado de orden de los polímeros [21].

Esta técnica es una de las más útiles para identificar compuestos químicos orgánicos o inorgánicos, además de que se puede usar para determinar la cantidad de algunos componentes de una mezcla desconocida así como el análisis de sólidos, líquidos y gases.

Cuando la luz infrarroja pasa a través de una muestra de polímeros, algunas de las frecuencias son absorbidas mientras que otras frecuencias son transmitidas. Las transmisiones involucradas en la absorción del infrarrojo están asociadas con cambios vibracionales dentro de la molécula.

Los diferentes enlaces presentes en los polímeros (C-C, C=C, O-H, N-H, etc.) tienen diferentes frecuencias vibracionales. La presencia de estos enlaces en los polímeros puede ser detectada, identificando las frecuencias características como bandas de absorción en el espectro infrarrojo. Los polímeros usualmente absorben en el rango de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ .

FTIR-ATR, es una técnica ampliamente usada para el análisis de muestras de polímero con baja transmisión. ATR es un método de contacto que involucra un cristal con un índice de refracción grande y baja absorción en el infrarrojo en la



región de interés. La profundidad de la penetración depende de varios factores que incluyen el ángulo de incidencia y el índice de refracción.

La principal ventaja del ATR es que puede obtener espectros de muestras opacas. La longitud del cristal determina la sensibilidad de la técnica debido a que la relación señal/ruido se mejora con un incremento en el número de reflexiones, que está en función de la longitud del cristal.

### **3.10.2 Análisis térmico**

Las propiedades térmicas de los polímeros, tales como la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de cristalización ( $t_c$ ), se ven influenciadas por la estructura, forma, composición, y movilidad de la moléculas, segmentos de moléculas y la presencia de partículas dispersas de dichos polímeros. De igual manera, observando las propiedades térmicas se puede llegar a conclusiones respecto a la estructura y comportamiento de los polímeros [22].

### **3.10.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Esta técnica permite determinar variaciones en la temperatura de transición vítrea, en la temperatura de fusión, en la cristalinidad y en las entalpías de fusión afectadas por interacciones que presentan los componentes de la mezcla, tanto en mezclas de polímeros como en polímeros puros. La DSC mide la diferencia de energía requerida para mantener la temperatura de la muestra igual a la temperatura de referencia en una muestra patrón, cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlada. Los cambios físicos o químicos que sufre la muestra se manifiestan como exotérmicas, endotérmicas o cambios en la pendiente de la línea base del termograma.

Un polímero completamente amorfo, a temperaturas altas está en forma de un líquido viscoso, y al enfriarlo, se vuelve cada vez más elástico hasta que llega a la temperatura de transición vítrea, se convierte en un sólido duro, rígido y frágil. Lo que sucede es que, conforme disminuye la temperatura, el polímero se contrae porque las cadenas se mueven menos y se atraen más. Dado que va disminuyendo el volumen, es decir, los espacios entre las moléculas, los segmentos de las



cadenas tienen cada vez menos lugar para girar, hasta que al llegar a la  $T_g$ , dejan de hacerlo, el material se pone rígido y en esas condiciones se vuelve vítreo, es decir, frágil, porque como sus cadenas aunque todavía vibran ya no pueden girar para cambiar su posición, y no tienen manera de amortiguar los impactos. A esta restricción del movimiento molecular también contribuye por su puesto, la falta de suficiente energía debida a las bajas temperaturas.

Evidentemente, el estado vítreo lo alcanzan diferentes polímeros a diferentes temperaturas. Los que sean más flexibles, con menos grupos voluminosos en sus cadenas, podrán girar o permanecer flexibles a temperaturas menores que otros. Por ejemplo los silicones tienen temperaturas de transición vítrea de  $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En cambio, polímeros con grupos grandes o grupos muy polares, tienen tan baja movilidad que son vítreos a temperatura ambiente y para reblandecerlos se requiere de altas temperaturas.

El equipo registra la cantidad de energía que hay que suministrar o retirar de la muestra, para mantener a esta última y a la referencia a la misma temperatura. En un termograma típico (Fig. 16), la ordenada es medida directa de la entalpía de cualquier transición que ocasione un flujo diferencial de calor, entre la muestra y la referencia. La abscisa está representada por la temperatura. La entalpía de cualquier transición es directamente proporcional al área bajo la curva.

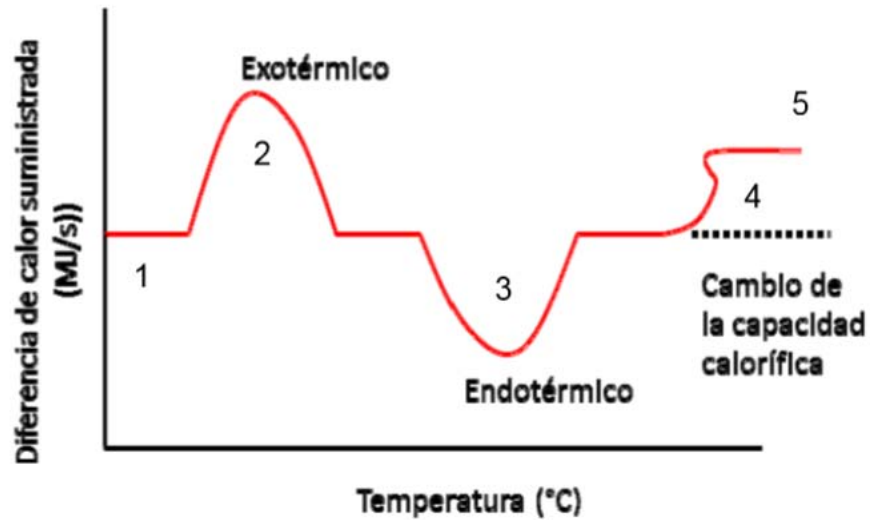


Figura 16. Principales procesos observados en un DSC. 1) Parte de la curva efectos térmicos (línea de base), 2) Pico de cristalización, 3) Pico de fusión de la fase cristalina, 4) Transición vítrea de la fase amorfa, 5) Comienzo de la degradación.

### 3.10.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica mide la calidad y tasa de cambio en el peso de un material como función del tiempo o temperatura en una atmosfera controlada, con ella es posible caracterizar materiales que presenta pérdida de masa debida a la descomposición por oxidación o deshidratación (Fig. 17).

La estabilidad térmica es la estabilidad contra la degradación del material expuesto a temperaturas elevadas en un ambiente controlado. El vacío o atmosferas de gases inerte (como el nitrógeno, helio y argón) o un ambiente oxidativo (por ejemplo en aire).

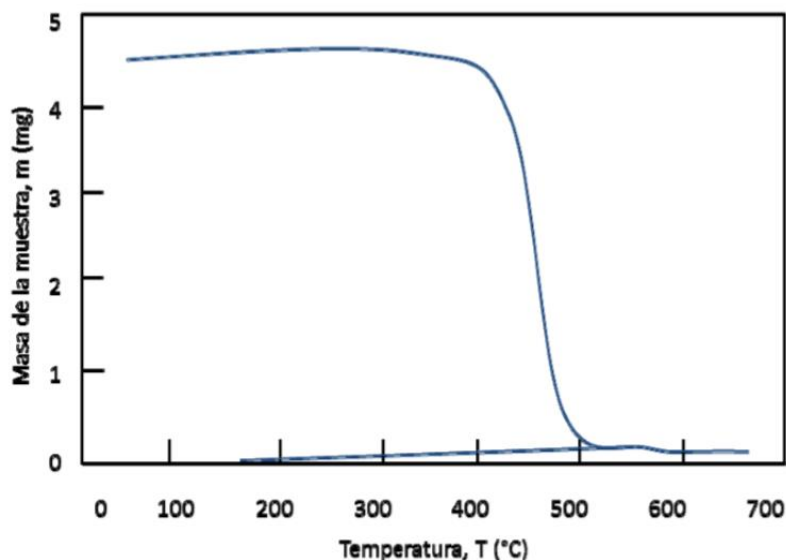


Figura 17. Termograma típico de un estudio termogravimétrico

El análisis de TGA proporciona información para la selección de materiales prediciendo su comportamiento con base a su estabilidad oxidativa y térmica, efectos de reactividad corrosiva sobre el material, humedad y contenidos de compuestos volátiles.

### 3.10.5 Hinchamiento límite

Los polímeros son capaces de absorber grandes cantidades de agua, manteniendo su estructura tridimensional, en cantidades que dependen de la hidrofiliicidad de los polímeros constituyentes. Este proceso además es reversible y depende de las condiciones ambientales. El mecanismo por el que los polímeros son capaces de absorber tanto volumen de soluciones acuosas no es solamente físico, sino que depende de la naturaleza química de polímero.

La técnica de hinchamiento se utiliza con frecuencia para determinar el parámetro de solubilidad de los polímeros. Se basa en evaluar el hinchamiento del polímero en una serie de disolventes de parámetros de solubilidad conocidos. Se asume que se alcanzará el máximo hinchamiento cuando el parámetro de solubilidad de disolvente sea igual al del polímero. El hinchamiento define la capacidad de





penetración de las moléculas de disolvente en el polímero, dependiendo de la naturaleza del disolvente.

En este método lo primero que se determina es el tiempo de hinchamiento límite, que es la duración en la que el polímero absorberá mayor cantidad de disolvente (llegando a un hinchamiento constante), en este caso se utiliza agua destilada, la cantidad absorbida es la relación del porciento de hinchamiento respecto al peso inicial de la película completamente seca. Una vez obtenido el tiempo de hinchamiento límite, se realiza a diferentes pH, cercanos al rango en que se cree que se puede presentar una transición de hidrofílica e hidrofóbica, midiendo la cantidad de disolventes gravimétricamente obteniendo los porcentajes de hinchamiento a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Hinchamiento}(\%) = \frac{W_f - W_i}{W_i} * 100$$

Donde  $W_i$  es el peso inicial de la muestra (seca) y  $W_f$  el peso final de la muestra (hinchada).

Conocer la capacidad de los materiales de absorber agua y diferentes fluidos, los convierte en materiales de enorme interés, sobre todo en la medicina como sistemas de liberación controlada. La hidrofiliidad de estos sistemas es debido a grupos como  $-OH$ ,  $-CCOOH$  [23].

### **3.10.6 Temperatura Crítica de Solución (LCST)**

La temperatura crítica de solución (en inglés Lower Critical Solution Temperature) es la temperatura máxima donde puede encontrarse la sustancia disuelta. Arriba de esta ocurre una separación de fases.

Esta característica de los polímeros que presentan una LCST permite, a diferencia de la mayoría de las otras macromoléculas, una solubilización al bajar la temperatura y una separación de fases al calentar el sistema.

La temperatura a la cual ocurre la separación de fases de un polímero de su solución puede ser modificada alterando su estructura. Por ello cada polímero,



incluso aquellos formados por un solo monómero pero que tenga distinta estructura o peso molecular pueden presentar una distinta LCST.

Las características que definen una LCST en un polímero descritas arriba aplican específicamente para polímeros que puedan estar “libres” en solución. Pero en la presente tesis se describen cadenas poliméricas injertadas a una matriz de silicona. Esto significa que estos polímeros no serán propiamente solubilizados en una mezcla acuosa o separados al subir o bajar de las LCST que presente el polímero, sino que presentarán el mismo cambio de estructura (colapso y aglomeramiento de las cadenas poliméricas o bien una separación entre ellas debido a la interacción con el agua) estando siempre ancladas a la película de silicona.

La mayor diferencia visible entre este sistema y el descrito anteriormente, es que la LCST no se verá como un cambio entre la solución y una mezcla coloidal, sino que podrá detectarse como un hinchamiento en la película injertada con el polímero inteligente al estar la temperatura por debajo de la LCST. El hinchamiento será menor conforme se acerque a la LCST y eventualmente será nulo al estar por arriba de este [24].

### **3.10.7 pH crítico**

El grado de ionización de un grupo funcional es función del pH del medio. En medio acuoso de pH y fuerza iónica apropiada, los grupos pendientes se ionizan y desarrollan cargas fijas sobre el sistema polimérico, generando fuerzas electrostáticas de repulsión que a su vez producen el fenómeno de hidratación/deshidratación dependiente del pH.

### **3.10.8 Ángulo de contacto**

El ángulo de contacto es una propiedad superficial de los sólidos que cuantifica su tendencia a la hidrofobicidad como parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida [25].

La medición del ángulo de contacto de una gota de un determinado líquido sobre un sustrato es utilizada para caracterizar la humectabilidad de la superficie del mismo.



El ángulo de contacto  $\theta$  se define como el ángulo formado entre la superficie y la línea tangente al punto de contacto entre la gota de líquido y la superficie del sustrato.

Cuando se da una completa humectación, la gota de líquido se extenderá sobre la superficie y el ángulo de contacto estará cercano a  $0^\circ$ , por otro lado si la humectación es parcial el ángulo de contacto resultante caerá en el rango de  $0$  a  $180^\circ$ .

Mediante la medición del ángulo de contacto no solo se pueden determinar las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas de la superficie de un material sino que además el ángulo de contacto es un parámetro de interés en la determinación de la tensión superficial de sólidos, 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. Sin embargo, varios factores pueden afectar los resultados cuando se lleva a cabo la medición del ángulo de contacto, tales como, la contaminación, humedad y rugosidad de la superficie.



## **4. Metodología experimental**

### **4.1 Purificación de las películas de silicona**

Para llevar a cabo la síntesis, se utilizó hule de silicona comercial (SR) de la marca “Goodfellow” libre de aditivos; se cortaron 30 muestras de silicona de 1cm x 2.5cm y 1mm de espesor.

Cada muestra se lavó durante 24 horas en etanol bajo agitación constante para asegurar que el hule estuviera completamente limpio y libre de impurezas, se secaron a vacío y se registró el peso de cada una de ellas.

Una vez libres de impurezas y pesadas, fueron colocadas en tubos de vidrio de aproximadamente un centímetro de ancho. La boquilla fue fundida a un tubo delgado de vidrio para crear así las ampollitas que fueron empleadas en el proceso.

### **4.2 Síntesis de SR-g-DEAEMA**

#### **4.2.1 Purificación del monómero**

Debido a que el 2-[dietilamino] etilmetacrilato (DEAEMA) contiene un inhibidor de polimerización y algo de homopolímero, se destiló a presión reducida previamente a utilizarlo en los experimentos para poder trabajar con el monómero puro, separando el inhibidor y el homopolímero.

El tolueno ocupado fue de J.T. Baker. No fue necesario destilar para purificar es decir se empleó como se recibió.

#### **4.2.2 Preparación de las disoluciones**

Las disoluciones de DEAEMA se prepararon en un vaso de precipitados, de acuerdo a la concentración necesaria, utilizando DEAEMA y tolueno. Posteriormente, se añadieron 10 mL de la disolución a la muestra previamente pesada dentro de la ampolleta de manera que el nivel de la disolución quede aproximadamente a tres centímetros por encima de la muestra.

#### **4.2.3 Desgasificación y sellado de las muestras**

Las muestras con la disolución se colocaron en la línea de vacío y al mismo se enfriaron con ayuda de un vaso Dewar y nitrógeno líquido para la congelación de la



solución que contenía. Al congelarse se abrió la llave para crear un vacío en la ampolleta. Al cerrar la llave y descongelar la muestra, la solución se desgasifica ya que el aire disuelto en ella escapaba debido a la menor solubilidad por la presión reducida. Así se observan las burbujas que emergen del seno de la solución a medida que se descongelaba.

El proceso de congelamiento-descongelamiento se realizó 5 o 6 veces hasta no presentarse burbujeo (lo cual indica que está libre de oxígeno presente en el aire).

Finalmente la ampolleta fue sellada mediante calentamiento con soplete de gas y oxígeno para preservar el vacío y evitar la redisolución del aire en la solución de monómeros en tolueno.

#### **4.2.4 Irradiación de muestras**

Las muestras a irradiar se colocan en las posiciones de irradiación dentro de la cámara de irradiación del Gammabeam 651PT mientras las fuentes de  $^{60}\text{Co}$  se encuentran abajo, dentro de la piscina de blindaje. Una vez que el personal sale de la cámara, de acuerdo a los protocolos, de seguridad establecidos, se accionan remotamente las fuentes de  $^{60}\text{Co}$  para que un motor en la parte superior, conectado a unos cables eleven las fuentes hasta la posición de irradiación. Las fuentes permanecen arriba durante el tiempo calculado de acuerdo a la intensidad de irradiación que hay en la posición de la muestra y de la dosis de irradiación deseada. Una vez que el tiempo se cumple se acciona el mecanismo del motor que baja las fuentes de nuevo a la piscina de blindaje, permitiendo así el acceso del personal quien retira la muestra de la cámara de irradiación.

Las películas de silicona fueron irradiadas con una intensidad de irradiación de 9.32 kGy/h y dosis entre 10 y 100 kGy.

La irradiación de muestras se realizó por método directo.

#### **4.2.5 Extracción del homopolímero de las muestras**

Una vez que se sacaron las muestras de las ampolletas se colocaron en frasco para extraer los residuos de monómero que no reaccionó, homopolímero y disolvente. Se agregó como disolvente etanol y se mantuvo en constante agitación durante 24



horas aproximadamente, realizando cambios de disolvente periódicamente (dos veces). El etanol resultante de la extracción se recolectó para su destilación y su reutilización.

#### 4.2.6 Secado de muestras

Al terminar el proceso de extracción de las muestras se colocaron en una estufa de secado con presión reducida, a una temperatura entre 45 y 60 °C durante 24 horas.

#### 4.2.7 Cálculo del porcentaje de injerto

Al secarse por completo las películas se pesaron para obtener la masa final. El porcentaje de injerto se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Injerto (\%)} = \frac{\text{Masa final} - \text{Masa inicial}}{\text{Masa inicial}} * 100$$

#### 4.3 Síntesis de (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL

Al injerto de SR-g-DEAEMA se le injerto NVCL en un segundo paso. Se purificó la N-vinilcaprolactama por medio de una destilación a presión reducida; posteriormente se introdujo en una ampolla 10 mL una solución de NVCL con tolueno en la proporción deseada. Se desgacificaron las ampollas y se sellaron las muestras para después mandarlas a irradiar a la dosis deseada. Una vez irradiadas las muestras se extrajo el homopolímero y el monómero que no había reaccionado por medio de lavados con etanol; una vez libres de monómero residual y de homopolímero las películas injertadas se secaron en una estufa a presión reducida a una temperatura entre 45 y 60°C durante 24 horas. Finalmente una vez secas las películas se pesaron para obtener el peso final y así poder calcular el porcentaje de injerto mediante la fórmula anterior.

#### 4.4 Injerto en función de la dosis

Se mantuvo constante la concentración de monómero; variando solo la dosis. Esto se hizo para ambas síntesis SR-g-DEAEMA y (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL.



Tabla 1: Experimentos para injerto SR-g-DEAEMA en función de la dosis

<b>Disolvente</b>	<b>Concentración DEAEMA/Tolueno (%)</b>	<b>Dosis (kGy)</b>
Tolueno	50	10
		20
		40
		60
		80
		100

Tabla 2: Experimentos para el injerto de NVCL sobre SR-g-DEAEMA

<b>Disolvente</b>	<b>Concentración NVCL/Tolueno (%)</b>	<b>Dosis (kGy)</b>
Tolueno	50	10
		20
		30
		40
		50
		60

#### 4.5 Injerto en función de la concentración de monómero

Se mantuvo constante la dosis, variando solo la concentración de monómero. Esto se hizo para ambas síntesis SR-g-DEAEMA y (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL.



Tabla 3: Experimentos para el injerto SR-g-DEAEMA en función de la concentración

Dosis (kGy)	Disolvente	Concentración PDEAEMA/Tolueno (%)
60	Tolueno	40
		50
		60
		70
		80
		90
		100

Tabla 4: Experimentos para el injerto de NVCL en SR-g-DEAEMA

Dosis (kGy)	Disolvente	Concentración NVCL/Tolueno (%)
60	Tolueno	20
		30
		40
		50
		60
		70

#### 4.6 Caracterización

##### 4.6.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR)

Los grupos funcionales que conformaban las estructuras de los materiales obtenidos y de la silicona, se identificaron mediante la técnica de FTIR-ATR en un espectrómetro por transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One con una resolución de 16 barridos.

Las muestras a analizar se secaron previamente durante 24h para asegurar que estuvieran libres de agua y disolvente.





#### 4.6.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las transiciones de fase de las muestras como el punto de fusión y temperatura de transición vítrea, se determinaron por calorimetría diferencial de barrido en un DSC TA Instruments, y la cantidad de muestra fue de entre 8 y 10 mg; utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min en una atmosfera de nitrógeno partiendo de temperatura ambiente hasta 350 °C.

#### 4.6.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica fue determinada por análisis termogravimétrico, utilizando un TGA Q50 (TA Instruments), y la cantidad de muestra fue de entre 8 y 10 mg; utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min en una atmosfera de nitrógeno partiendo de temperatura ambiente hasta 800 °C.

#### 4.6.4 Hinchamiento límite

Para determinar el porcentaje de absorción de agua se llevó a cabo por diferencia de peso entre la película hinchada y la película seca empleando un método gravimétrico.

Antes de comenzar el análisis se secaron en la estufa de vacío las muestras con diferentes porcentajes de injerto y se registraron los pesos iniciales.

Se colocaron las películas en agua destilada a temperatura ambiente, durante ciclos de 15 minutos los primeros 90 minutos de la medición, posteriormente cada 30 min a 4 horas hasta que se mantuviera constante el peso. La cuantificación se realizó sacando las muestras del agua, retirando el exceso de agua con papel absorbente para posteriormente pesarlas.

El porcentaje de hinchamiento se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Hinchamiento}(\%) = \frac{W_f - W_i}{W_i} * 100$$

Donde  $W_f$  es el peso húmedo de la muestra y  $W_i$  es el peso inicial (seco) de la muestra.

Se realizó el mismo procedimiento pero ahora sustituyendo el agua destilada por tolueno.



#### **4.6.5 Temperatura Crítica de Solución (LCST)**

La determinación de la LCST mediante calorimetría diferencial de barrido es una técnica rápida que requirió de una porción muy pequeña de las muestras (entre 7-10 mg aproximadamente) que previamente se habían dejado en agua durante 15 horas que fue el tiempo del hinchamiento límite. Éstas fueron sometidas a velocidad de calentamiento de 1 °C/min hasta los 80°C.

#### **4.6.6 pH crítico**

Las muestras injertadas que se ocuparon para el hinchamiento límite se secan en la estufa de vacío para asegurar que se encuentran completamente secas, posteriormente se sumergen en un amortiguador de pH conocido durante 2 horas, el análisis se realizó a un pH entre el intervalo 2 a 11 en los cuales se espera encontrar el pH crítico, cada vez que se va cambiando el pH se retira la película, se seca y se pesa.

#### **4.6.7 Ángulo de contacto**

El ángulo de contacto es sensible a la composición química de la película molecular superior; ésta medida del ángulo de contacto estático fue hecha por el método de la gota de líquido usando un medidor de ángulo de contacto modelo Cam-Micro usando solución pH.



## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Síntesis de SR-g-DEAEMA por método directo

La síntesis de copolímero de injerto se realizó con el método directo, buscando obtener el mayor porcentaje de injerto en las condiciones de menor dosis de irradiación. La Tabla 5 muestra los 12 experimentos con mayor porcentaje de injerto obtenidos a condiciones de reacción experimental.

Tabla 5: Experimentos con máximo porcentaje de injerto de PDEAEMA en películas de silicón y sus condiciones de experimentación (Método: directo, Disolvente: tolueno)

	<b>Concentración Monómero [%v/v]</b>	<b>Dosis [kGy]</b>	<b>Tiempo Irr [min]</b>	<b>Intensidad [kGy/h]</b>	<b>Injerto [%]</b>
<b>1</b>	50	20	129	9.32	10.28
<b>2</b>	50	40	258	9.32	12.78
<b>3</b>	50	60	386	9.32	14.34
<b>4</b>	50	80	515	9.32	13.53
<b>5</b>	50	10	64	9.32	6.66
<b>6</b>	50	100	644	9.32	13.50
<b>7</b>	40	60	386	9.32	12.85
<b>8</b>	60	60	386	9.32	18.51
<b>9</b>	70	60	386	9.32	32.96
<b>10</b>	80	60	386	9.32	53.91
<b>11</b>	90	60	386	9.32	69.60
<b>12</b>	100	60	386	9.32	71.91

### 5.2 Síntesis de (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL por método directo

Para la síntesis de (SR-g-DEAEMA 11%)-g-NVCL se llevó a cabo en dos pasos, se injertó primero DEAEMA por método directo, para después injertar la NVCL por el mismo método. La Tabla 6 muestra los 11 experimentos con mayor porcentaje de injerto obtenidos en las condiciones de reacción experimental, efectuadas.



Tabla 6: Experimentos con máximo porcentaje de injerto de NVCL en películas ya injertadas con DEAEMA y sus condiciones de experimentación (Método: directo, Disolvente: tolueno).

	<b>Concentración Monómero [%v/v]</b>	<b>Dosis [kGy]</b>	<b>Tiempo Irr [min]</b>	<b>Intensidad [kGy/h]</b>	<b>Injerto [%]</b>
<b>1</b>	50	10	54	11.2	14.44
<b>2</b>	50	20	107	11.2	18.41
<b>3</b>	50	30	161	11.2	30.87
<b>4</b>	50	40	214	11.2	33.62
<b>5</b>	50	50	268	11.2	35.91
<b>6</b>	50	60	321	11.2	35.91
<b>7</b>	20	60	321	11.2	14.47
<b>8</b>	30	60	321	11.2	23.34
<b>9</b>	40	60	321	11.2	27.93
<b>10</b>	60	60	321	11.2	33.86
<b>11</b>	70	60	321	11.2	38.87

### 5.3 Efecto de la dosis en el porcentaje de injerto

Tanto la dosis de irradiación, así como la razón de dosis son parámetros importantes que afectan de manera directa el grado de injerto que se llegó a obtener. Al inicio la influencia se basa en la cantidad de radicales generados en el sistema injertado, mientras que conforme avanza la reacción, la influencia radica en la supervivencia de dichos radicales y la terminación de la cadena injertada.

Generalmente altas dosis de radiación llevan a obtener altos porcentajes de injerto, esto es debido al aumento de la formación de radicales libres en el sistema a injertar y la participación de más radicales en la reacción de injerto. Por el contrario altas razones de dosis, dan como resultado bajos porcentajes de injerto, esto se atribuye a las reacciones de recombinación de los radicales formados y al incremento en la velocidad de terminación [26].

Es importante mencionar que la dosis de radiación está en función del tiempo de injerto cuando se aplica la técnica de irradiación directa.

Como se puede observar en las Figuras 18 y 19, los experimentos muestran que el porcentaje de injerto aumenta con respecto a la dosis. En el caso de SR-g-DEAEMA al llegar a una dosis de 60 kGy se alcanza una meseta en la cual el porcentaje de



injerto se mantiene constante al incrementar la dosis. Para la NVCL se optó por solo llegar a una dosis de 70 kGy, ya que al seguir amentando la dosis se tenía una mayor formación de homopolímero lo que hacía más difícil la separación de la película del homopolímero.

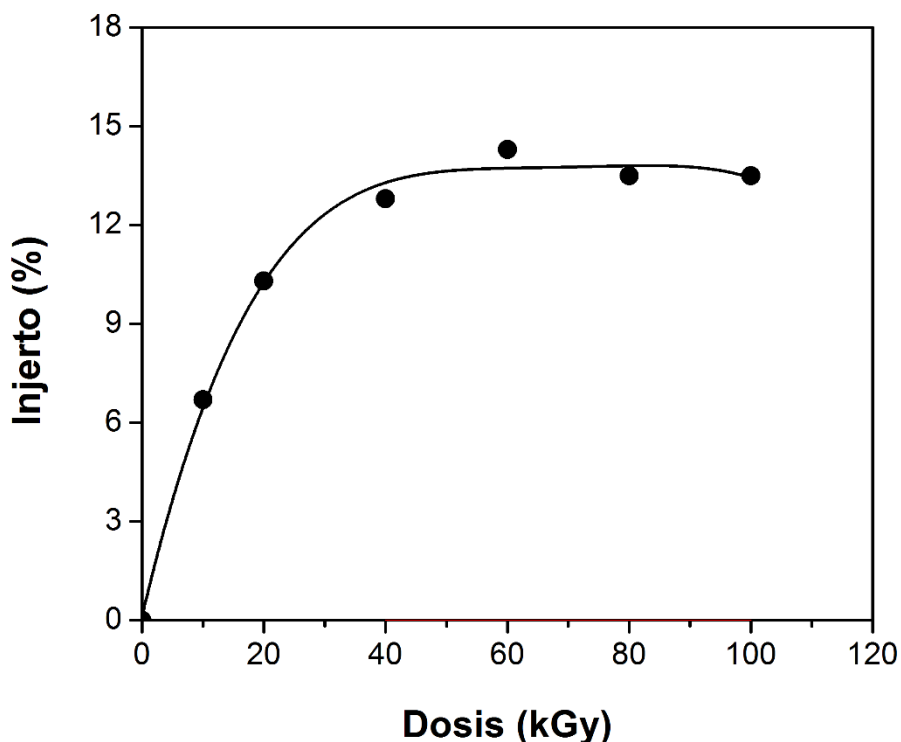


Figura 18: Injerto de DEAEMA en películas de silicón irradiadas a diferentes dosis en presencia de una solución 50% v/v de DEAEMA en tolueno con una intensidad de 9.32 kGy/h

Se ha establecido que la naturaleza del disolvente no sólo determina el grado de injerto en la matriz polimérica, sino que también influye en la parte en la cual se llevó a cabo. Si se utiliza un disolvente en el cual la membrana hinche poco, el injerto se dará de manera preferente en la superficie, esto es debido a la baja difusión del monómero en la matriz polimérica. Por otro lado si se utiliza un disolvente que hinche bien a la matriz, y por lo tanto permita una difusión eficiente del monómero, el injerto se dará preferentemente en masa y se obtendrá un injerto más homogéneo [26].

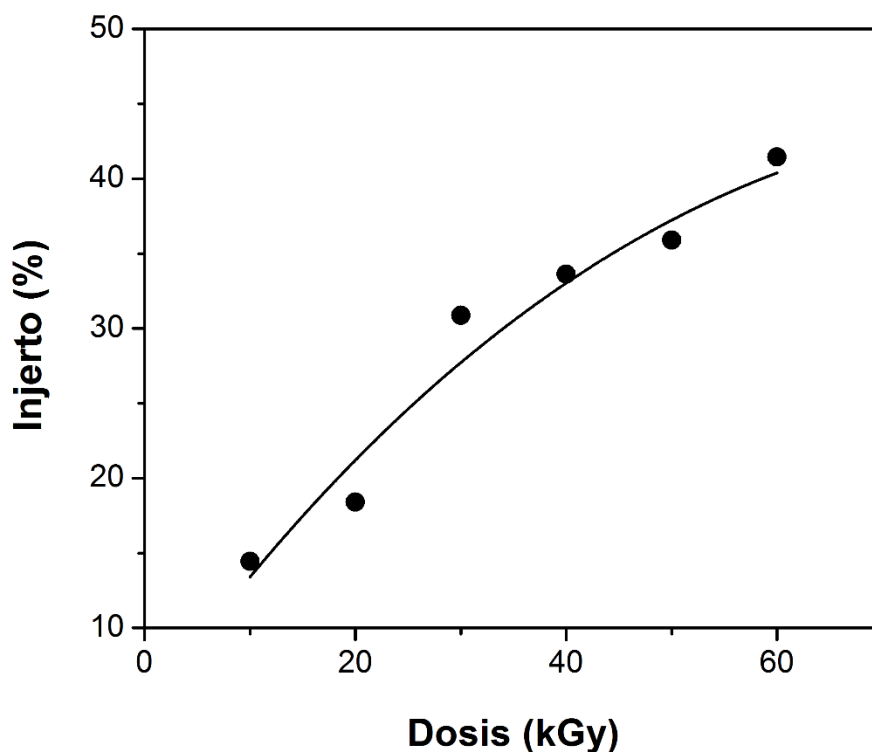


Figura 19: Injerto de NVCL en SR-g-DEAEMA a diferentes dosis en presencia de una solución 50% v/v de NVCL en tolueno con una intensidad de 11.57 kGy/h con un injerto inicial de DEAEMA del 11%.

#### 5.4 Efecto de la concentración del monómero en el porcentaje de injerto

Las Figuras 20 y 21 muestran la dependencia del porcentaje de injerto de DEAEMA y NVCL en SR con respecto a la concentración inicial del monómero. Se sabe que el injerto por radiación de algunos monómeros acrílicos, incluyendo DEAEMA y la NVCL y sus derivados, se acompaña de homopolimerización. A medida que aumentaba la concentración de monómeros, la difusión en la masa de SR se favoreció y por lo tanto más monómero podía entrar en contacto con los puntos reactivos para la propagación de las cadenas en crecimiento.

Los datos mostraron que el injerto de PDEAEMA en SR, como se observa en la Figura 21, aumenta cuando se incrementa la concentración del monómero hasta una concentración de 90 % (v/v).



Por encima de esta concentración el injerto no se incrementa, debido probablemente al incremento de las reacciones de homopolimerización del DEAEMA, es decir, a la dificultad de la difusión del monómero hacia los sitios activos. Por otro lado la formación del homopolímero no tiene este impedimento, por lo que puede continuar en la fase continua.

La NVCL por el caso contrario entre más aumentaba la concentración del monómero más homopolímero se formaba lo que hacía más difícil remover la película de este.

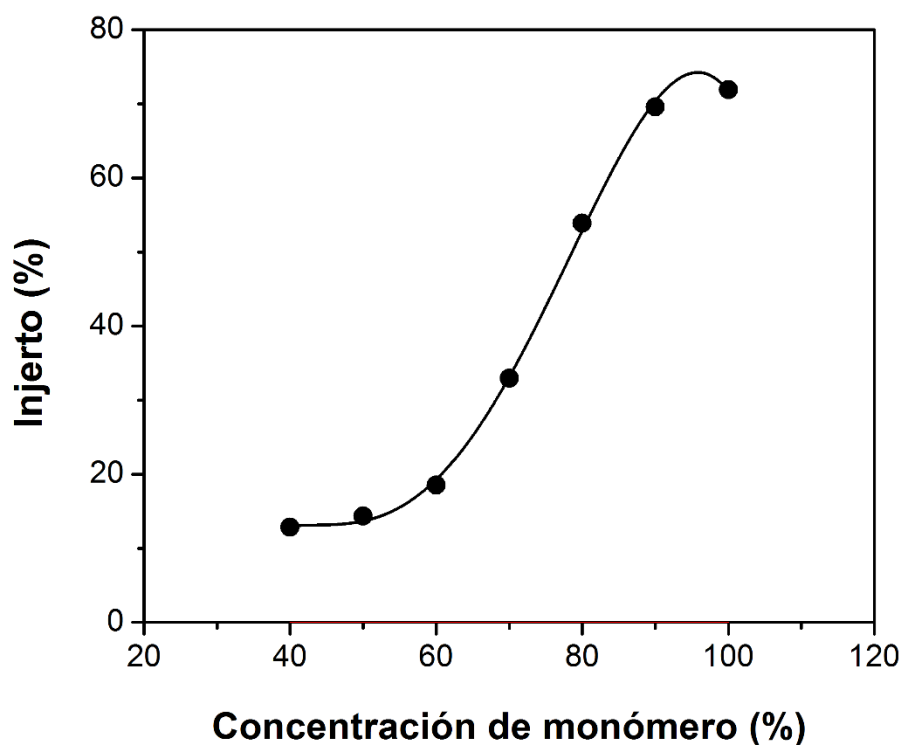


Figura 20: Injerto de DEAEMA en películas de silicón irradiadas a 60 kGy en presencia de soluciones de diferentes concentraciones en %v/v de DEAEMA en tolueno con una intensidad de 9.32 kGy/h

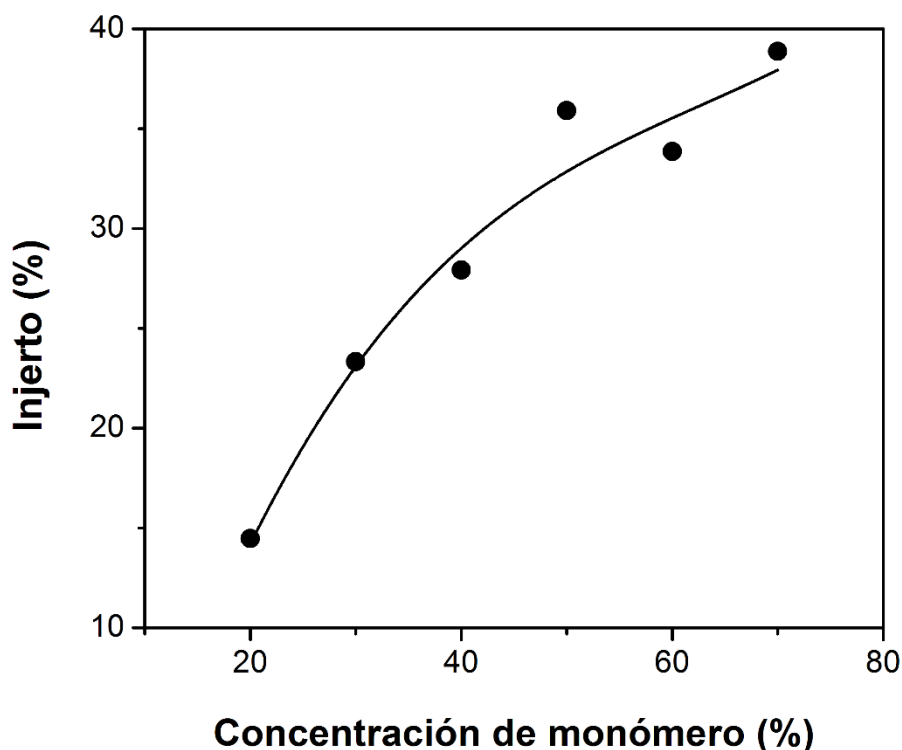


Figura 21: Injerto de NVCL en SR-g-DEAEMA 11% a diferentes concentraciones en %v/v de NVCL en tolueno con una intensidad de 60 kGy/h

## 5.5 Caracterización

### 5.5.1 Espectroscopia infrarroja FTIR-ATR

Los espectros FTIR-ATR de la SR, del copolímero de injerto SR-g-DEAEMA, (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL, PDEAEMA y PNVCL formado durante la reacción de injerto se muestran en la Figura 22. El espectro de la película SR virgen mostró una banda a  $994\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración de estiramiento del enlace Si-O, y señales a  $2963$  y  $1259\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los grupos metilo CH en  $\text{CH}_3$  y Si- $\text{CH}_3$  respectivamente. El PDEAEMA mostró una señal a  $1729\text{ cm}^{-1}$  debido al C=O del grupo carbonilo del PDEAEMA; se observaron estas bandas características en el espectro de SR-g-DEAEMA (Figura 22 (b)) que indica la presencia de PDEAEMA en el copolímero de injerto. En cuanto a SR-g-DEAEMA mostró señales en  $1791$  y  $994\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a C=O y Si-O que son característicos de la película de silicona y del DEAEMA respectivamente. El (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL mostró señales en  $2924$ ,  $1730$ ,  $1634$  y  $1008\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los grupos  $\text{CH}_3$ , C=O,



RN-C=O y Si-O, esto nos indica la presencia de NVCL en la película previamente injertada con DEAEMA.

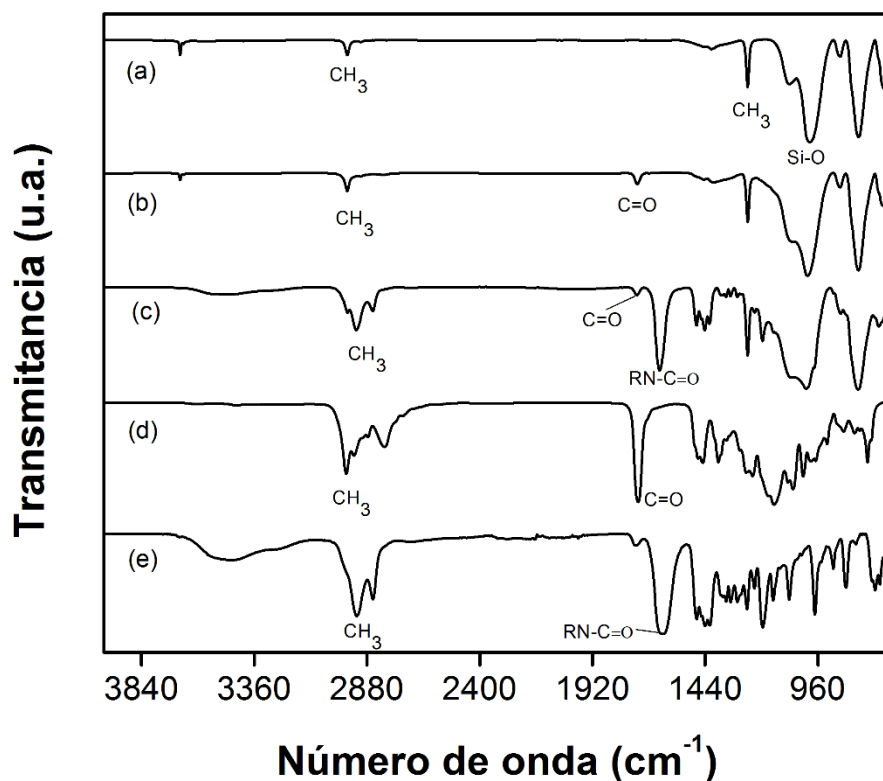


Figura 22: FTIR-ATR espectros de películas de silicona (a) SR, (b) SR-g-DEAEMA 72% injerto, (c) (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL 36%, (d) PDEAEMA, (e) PNVCL

### 5.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Como se observa en la Figura 23, la silicona no muestra ninguna transición en todo el intervalo de temperatura del análisis.

Por su parte el homopolímero (PDEAEMA), no muestra transiciones y un intervalo definido de Tg alrededor de 148.5 °C, transición vítrea seguida de anhidración. El copolímero de injerto SR-g-DEAEMA mostró la misma transición a 149.2 °C, lo que corrobora la presencia de PDEAEMA en el copolímero.

En el caso la NVCL se tuvo una Tg de 162.7 °C, mientras que el injerto de (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL muestra una temperatura de transición de 148.5 °C lo que nos indica que si se pudo realizar el injerto.

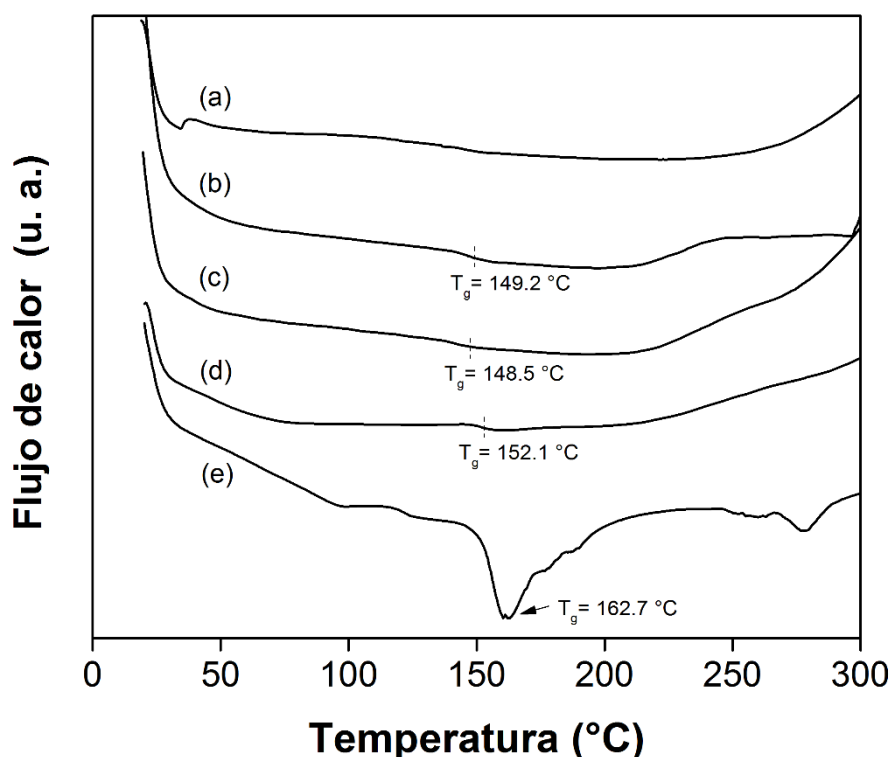


Figura 23: Termograma DSC a) SR, B) SR-g-DEAEMA 72% injerto, c) PDEAEMA, d) (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL 14%, e) PNVCL

### 5.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis de TGA se llevaron a cabo en el intervalo de temperatura de 25 - 800 °C bajo atmósfera de nitrógeno inerte. En la Figura 24 se puede observar que el copolímero SR-g-DEAEMA mostró tres pasos de la pérdida de peso. El primer paso que se produjo en el rango de 250-350 °C corresponde a la deshidratación de PDEAEMA; la segunda 350-450 °C se atribuye al rompimiento de la cadena principal de PDEAEMA, mientras que el tercero a partir de 450 °C se debe a la descomposición térmica de SR, la PNVCL al igual que el injerto binario de (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL presentaron dos temperaturas de descomposición.

La estabilidad térmica de la silicona disminuye al ser injertada con 2-[dietilamino] etilmetacrilato (Tabla 7) sin embargo, la temperatura de pérdida del 10% en peso ocurre por encima de los 346 °C.



Tabla 7: Propiedades térmicas

Muestra	TGA (10% pérdida de peso, °C)	Residuo (%) @ 800°C	Tg (°C) por DSC
PDEAEMA	327.86	3.37	148.5
SR	501.89	33.49	-
SR-g-DEAEMA	346.95	20.55	149.2
(SR-g-DEAEMA)-g-NVCL	398.51	26.63	152.1
PNVCL	179.79	0.79	162.7

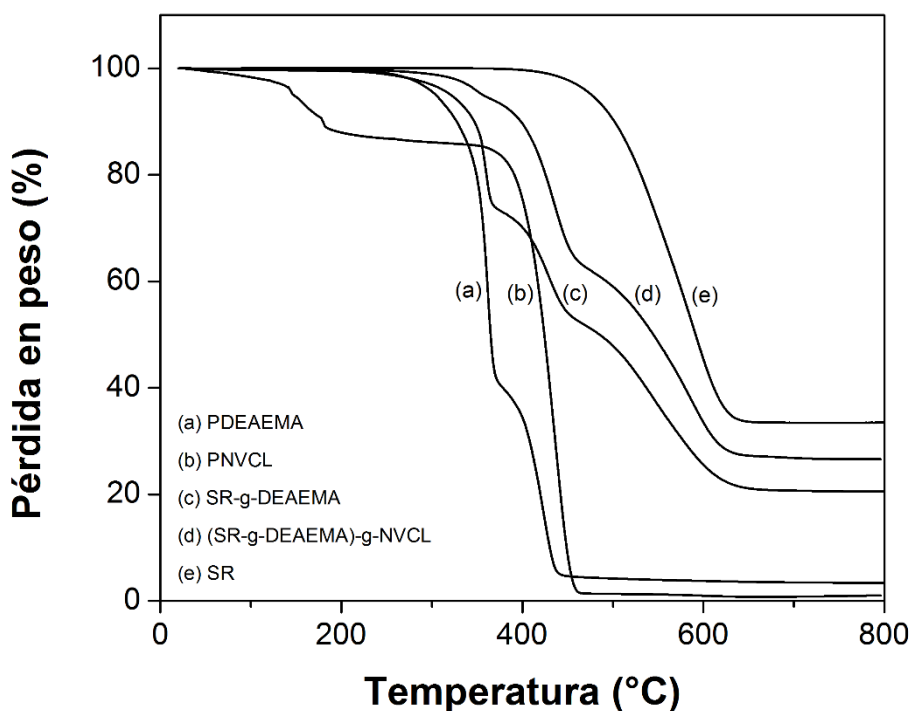


Figura 24: Termograma de TGA a) PDEAEMA, b) PNVCL, c) SR-g-DEAEMA 72% injerto, d) (SR-g-DEAEMA 11%)-g-NVCL 39% de injerto e) SR

### 5.5.4 Hinchamiento límite

El injerto de un monómero hidrofílico a una matriz hidrofóbica disminuye la energía interfacial de la matriz en el entorno biológico acuoso y reduce la fuerza motriz de la superficie de la matriz polimérica permitiendo que el material hidrófobo tenga una mejor afinidad con el agua.



La película SR virgen no se hincha en agua por ser hidrófoba. Las películas injertadas al tener un porcentaje de injerto pequeño, se dice que prácticamente se tiene la película de silicona, por lo que no muestran un hinchamiento, esto lo podemos observar en las Figura 25.

Se intentó hacer el hinchamiento límite con tolueno y se obtuvieron los resultados que aparecen en la Figura 26, aquí podemos observar que al ser el tolueno un compuesto hidrofóbico puede interactuar con la película de silicona y esto se puede deber a que está también es hidrofóbica y ambas son polares, por lo que aquí se obtuvo un hinchamiento límite de entre 140 y 155% en nuestros diferentes injertos realizados. Para el injerto binario (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL se observó que al injertar la N-vinilcaprolactama en SR-g-DEAEMA la película se hizo hidrofílica que es lo que se muestra en la Figura 27, que al compararlo con la película que solo se injerto con DEAEMA donde no se obtuvo un hinchamiento limite, en este injerto si se logró un hinchamiento de entre 31 y 37% en un tiempo máximo de 15 horas.

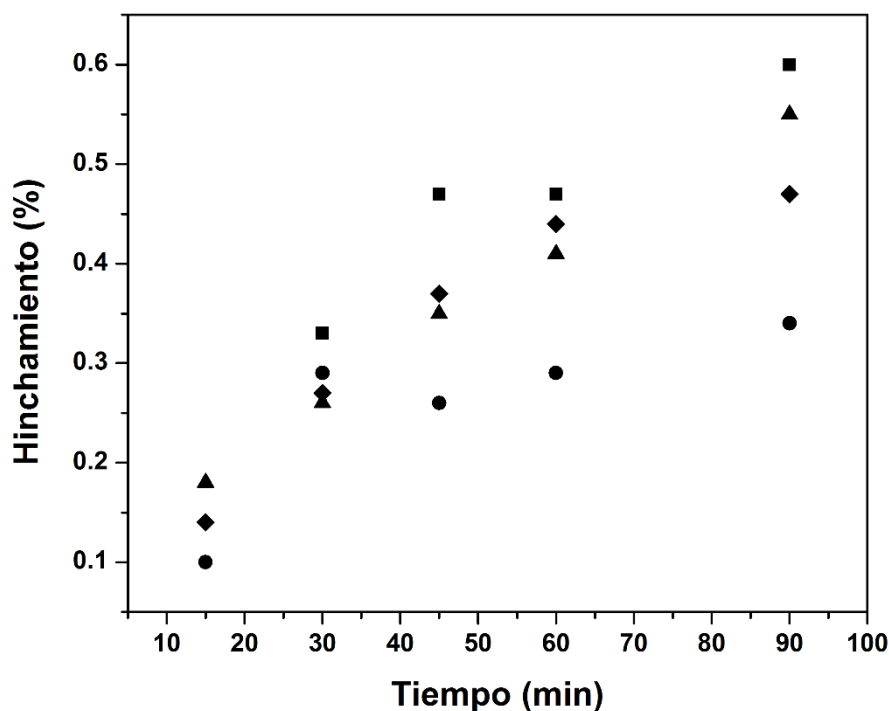


Figura 25: Hinchamiento límite con agua de SR-g-DEAEMA (%Injerto) ■ 10.3%, ● 12.8%, ▲ 14.3%, ◆ 13.5%.

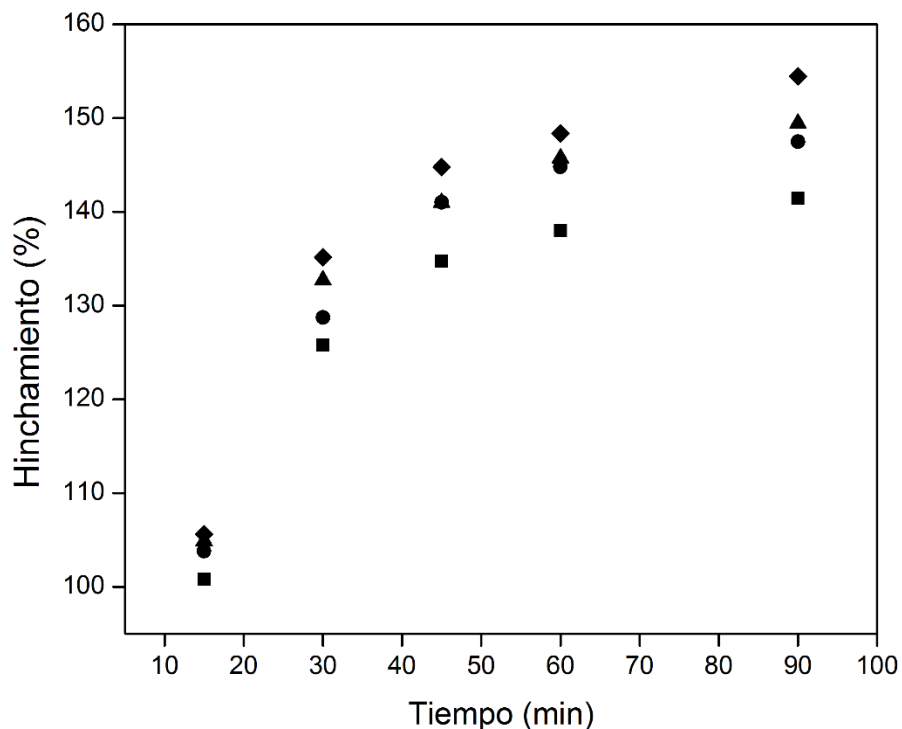


Figura 26: Hinchamiento límite con tolueno de SR-g-DEAEMA (%Injerto) ■ 10.3%, ● 12.8%, ▲ 4.3%, ◆ 13.5%.

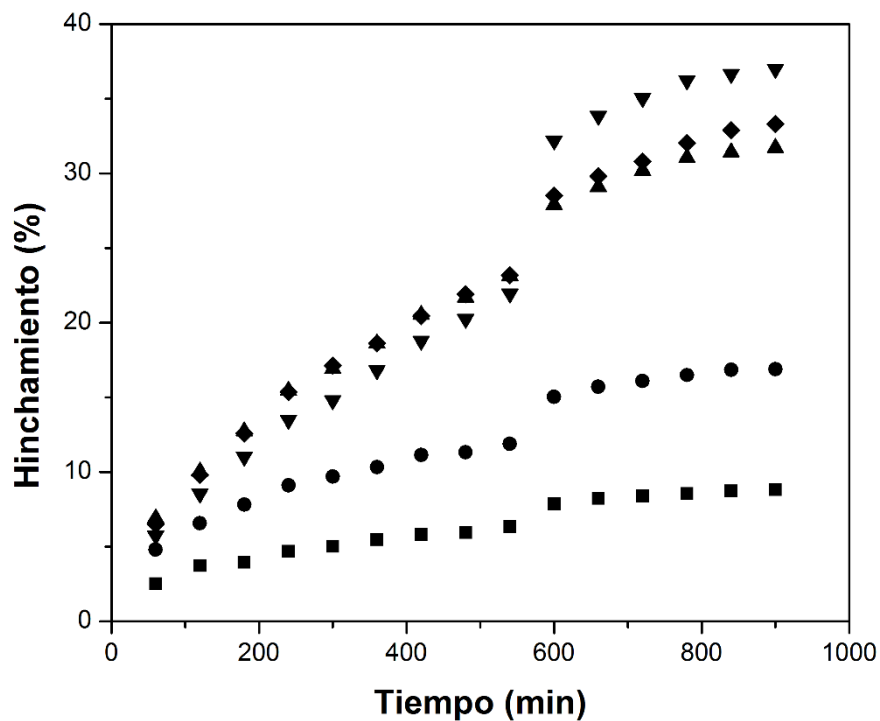


Figura 27: Hinchamiento límite con agua de (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL (%Injerto) ■ 14%, ● 23%, ▲ 34%, ▼ 36%, ◆ 39%, en un injerto de SR-g-DEAEMA inicial de 11%

### 5.5.5 Temperatura Crítica de Solución (LCST)

Esta prueba solo se realizó al injerto binario, ya que el LCST proviene de la NVCL y porque fue el que presentó el hinchamiento limite. Se utilizaron tres muestras con diferentes porcentajes de injerto (14, 36 y 38%) para ver si presentaban el mismo comportamiento, obteniendo una respuesta a la temperatura de entre 57 y 64°C que se puede observar en la Figura 28.

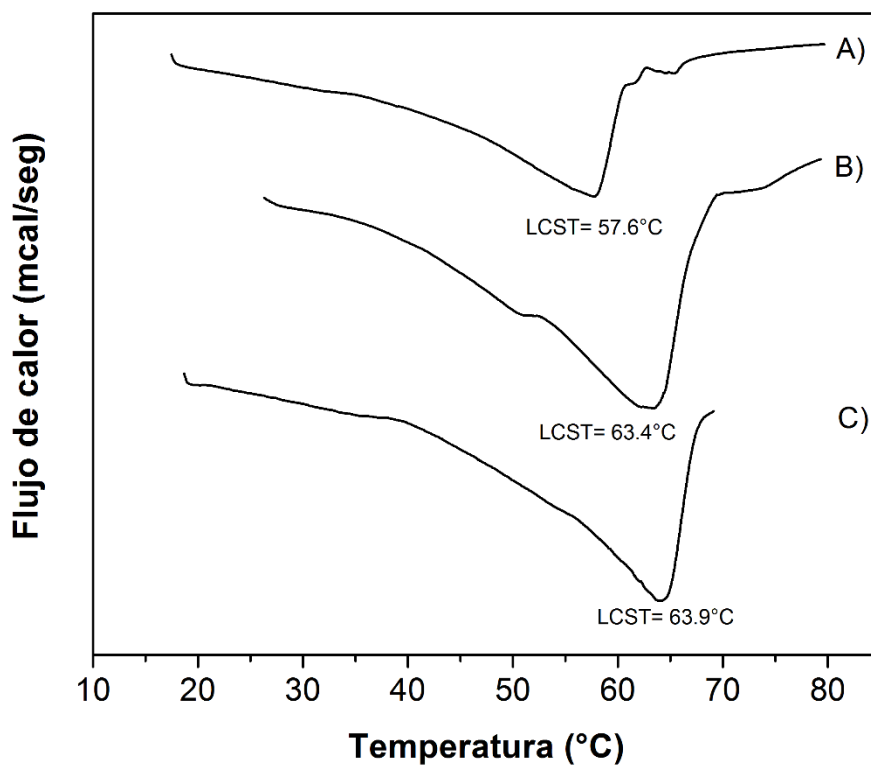


Figura 28. LCST mediante análisis por calorimetría diferencial de barrido de (SR-g-DEAEMA 11%)-g-NVCL (%injerto) A) 14, B) 38, C) 36

### 5.5.6 pH crítico

El pH crítico se define como el punto de inflexión entre el punto  $S_H$  (%) (Porcentaje de hinchamiento) versus pH.

Este punto de pH crítico puede definirse como el pH al que las cadenas de polímero cambian bruscamente su comportamiento de hidrofóbico (estado colapsado) a hidrofílico (estado extendido) [27].



El comportamiento del fenómeno estímulo-respuesta se estudió mediante hinchamiento para obtener un punto del pH crítico.

El copolímero de injerto binario presentó un pH crítico de  $\approx 3.2$ , lo cual demuestra que por debajo de 3 el copolímero es hidrofóbico y por arriba de 3 el copolímero de (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL es hidrofílico.

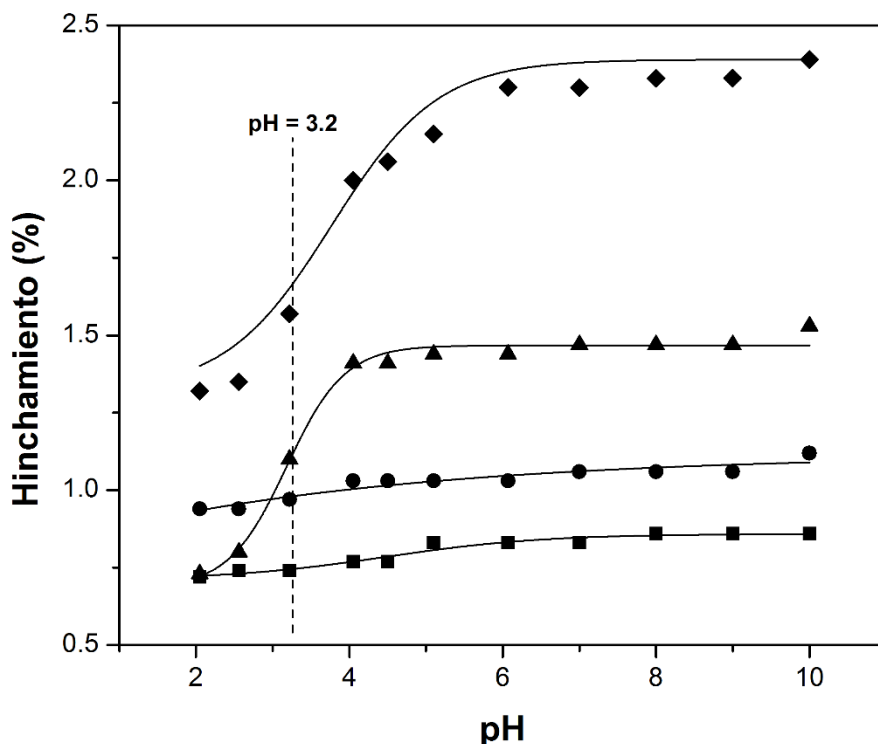


Figura 29: pH crítico de SR-g-DEAEMA (%Injerto) ■ 10.3%, ● 12.8%, ▲ 14.3%, ◆ 13.5%.

### 5.5.7 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto del agua sobre la superficie de un material indica directamente sus propiedades hidrofóbicas o hidrofílicas.

Como era de esperarse, la película de silicona testigo mostro el ángulo más grande ya que es hidrofóbica; al mismo tiempo las demás muestras injertadas con PDEAEMA mostraron un ángulo mayor de  $90^\circ$  lo que nos confirma también que el agua no penetra en la película injertada.



A mayor porcentaje de injerto se observó un menor ángulo de contacto esto lo podemos observar en la Tabla 8 y en las Figuras 30 a) – 30e).

Tabla 8: Ángulo de contacto de películas de silicona injertadas de PDEAEMA

Muestra	% Injerto	Ángulo
SR	0	127.8°
SR-g-DEAEMA (10.28%)	10.3	88.4°
SR-g-DEAEMA (12.78%)	12.8	89.2°
SR-g-DEAEMA (13.53%)	13.5	92.3°
SR-g-DEAEMA (14.34%)	14.3	97.1°

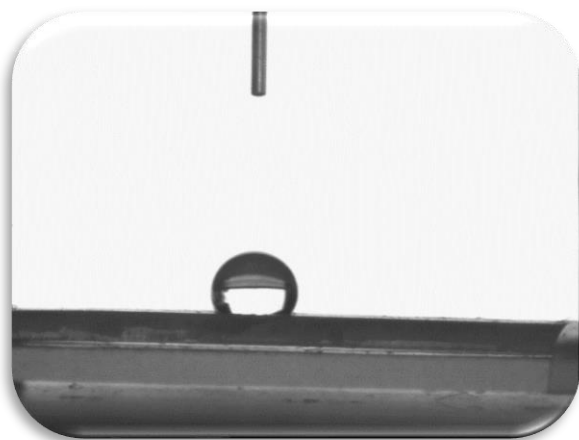


Figura 30 a): Ángulo de contacto Silicona



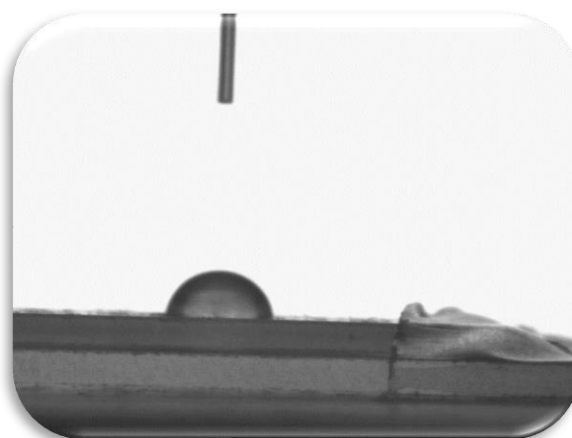


Figura 30 b): Ángulo de contacto SR-g-DEAEMA 10.3% injerto

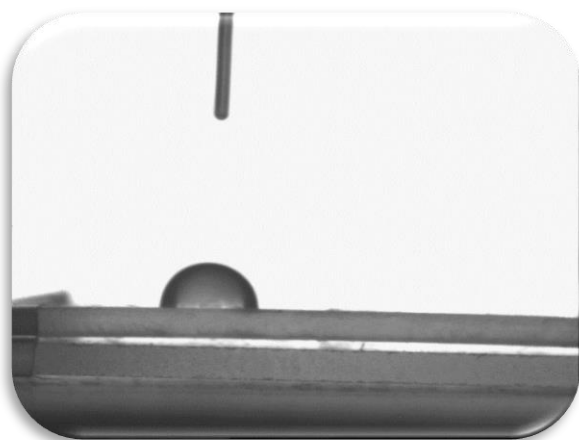


Figura 30 c): Ángulo de contacto SR-g-DEAEMA 12.8% injerto

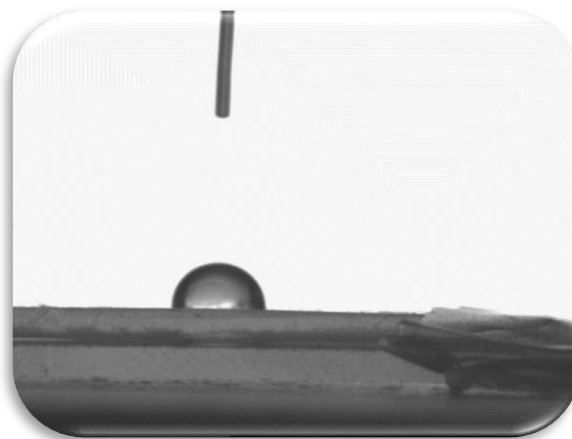


Figura 30 d): Ángulo de contacto SR-g-DEAEMA 14.3% injerto

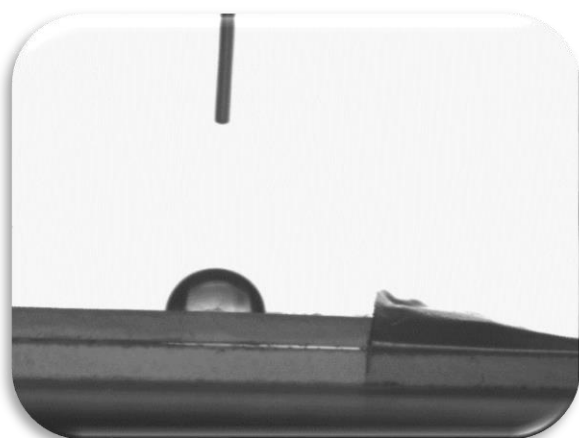


Figura 30 e): Ángulo de contacto SR-g-DEAEMA 13.5% injerto



## **6. Conclusiones**

Se sintetizaron los copolímeros de injerto SR-g-DEAEMA y (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL utilizando radiación gamma por el método directo utilizando tolueno como disolvente.

Se obtuvieron las condiciones óptimas de reacción para maximizar el porcentaje de injerto manteniendo la mínima dosis de irradiación y concentración de monómero, además de estudiar el efecto de la intensidad de irradiación, buscando en un principio aquellas que permitieran injertar la mayor cantidad de monómero para que exhibieran las propiedades de un polímero inteligente que se desean en el material.

En principio solo se injertó 2-[dietilamino] etilmetacrilato en hule de silicona obteniendo porcentajes de injerto entre 7 y 72%, las condiciones óptimas para llevar a cabo la técnica de injerto son: dosis de radiación de 60 kGy, una concentración de monómero al 100 % (v/v).

Para obtener un material con mejores propiedades (como un mayor porcentaje de injerto y obtener un polímero termosensible), se realizó un injerto en dos pasos que fue injertar N-vinilcaprolactama en las películas que estaban previamente injertadas con DEAEMA. Los mejores injertos estuvieron alrededor del 39% con una dosis de irradiación de 60 kGy, con una concentración de monómero al 70% (v/v).

Aunque los injertos en dos pasos a mayor dosis de irradiación hacían las películas más frágiles y con más formación de homopolímero lo que hacía mucho más difícil la extracción de la película.

Se realizaron pruebas de caracterización arrojando los siguientes resultados:

El espectro de (SR-g-DEAEMA)-g-NVCL mostró señales en 2924, 1730, 1634 y 1008  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{RN}-\text{C}=\text{O}$  y  $\text{Si}-\text{O}$  respectivamente, esto nos indica la presencia de NVCL en la película previamente injertada con DEAEMA.



La estabilidad térmica de las muestras con injerto tuvo un perfil similar al del copolímero puro de DEAEMA y NVCL, lo que confirma el injerto de los monómeros en la película de silicona.

En el análisis de TGA la película de SR-g-DEAEMA presentó dos etapas de degradación a 390°C aproximadamente y 516 °C, correspondientes al DEAEMA y la SR respectivamente. En el caso del injerto binario se tuvo tres etapas de degradación las cuales se presentaron en 390, 454 y 516 °C, aproximadamente y que corresponden a SR-g-DEAEMA, PNVCL y SR, respectivamente.

La respuesta del hinchamiento límite fue a las 15 horas con un hinchamiento máximo de entre 31 y 37%, con este tiempo se pudo obtener la LCST mediante calorimetría diferencial de barrido y esta fue de entre 57 y 64°C.



## 7. Referencias

- [1] R. Samathan, y otro, Active Polymers: An Overview. [aut. Libro] Kwang J. Kim Satoshi Tadokoro, Electroactive Polymers for Robotic Applications, Londres, 2007, págs. 1-36
- [2] B.D. Ratner, A. S. Hoffman, Biomaterials Science, Academic Press, San Diego California USA, 1996, pp 50-56, 346-349
- [3] G.H Hsie, J.S. Young. J. Membrane Sci. 1993, Vol. 82, pp 117-120.
- [4] N. L. Allinger. Química Orgánica, ed. Reverté, 2° ED. 2000, pp 971.
- [5] J. Rodríguez, L. Castro, J. C. del Real. Procesos Industriales para materiales metálicos, ed. Vision Net, 2° ED. 2005, pp 34-35
- [6] R. Debashish. Cellulose modification by polymer grafting: A review, 2009, Chemical Society Review, Vol. 38.
- [7] C. Martínez, g. Fosado-Márquez, Aspectos biológicos y médicos básicos sobre las radiaciones ionizantes, Bol. Med. Hosp. Infant. Méx., vol 56, No. 11 669-678
- [8] E. Cruz, Diversos usos de la fuente de rayos gamma en la UNAM, México, 1997.
- [9] V. S. Ivanov, Radiation Chemistry of Polymers, VSP, Holanda, 1992.
- [10] S. Bulbulian, La radiactividad, 3° Ed, FCE, SEP, CONACyT, México, 2003.
- [11] M. P. Groover. Fundamentos de Manufactura Moderna. Materiales, procesos y sistemas, ed. Prentice-Hall, 1° ED. 1997, pp 192.
- [12] Y. Bhardwaj, M. Tamada, M. Nasef, Harmonized protocol for radiation-induced grafting
- [13] P. M. Stevens, Polymer Chemistry, an Introduction, Addison- Wesley Publishing Company Inc, USA, 1975.



- [14] S. Rogero, J. Sousa, D. Aláριο Jr, L. Lopérgolo, A. Lugão, Silicone croolinked by ionizing radiation as potential polymeric matrix for drug delivery. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 236, 2005.
- [15] Soares de Silva, Mara y otros, Develpoment of 2-(dimethylaminoethyl) methacrylate, molecular recognition devices for controlled drug delivery using supercritical fluid technology, International Journal of Pharmaceutics, 2011, vol 416, págs. 61-68
- [16] Yang, Jen Ming y Ho, Chia Che, Preparation and Characterization of Poly(dimethyl amino ethyl methacrylate) Modified Poly(vinyl alcohol) Membrane by UV Radiation for the Permeation od 5-Fluorouracil, 2011, Jornual of Applied Polymer Sciencie.
- [17] Mao, B W, Gan, L H y Gan, Ultra high molar mass Poly[2-(dimethylamino)ethyl ,ethacrylate] via atom transfer radical polimerization, 2006, Polymer , vol. 47, pág. 3017-3020.
- [18] Simone F. Medeiros, Paulo F.M. Oliveira, Taline M. Silva, Bárbara R. Laraa, Abdelhamid Elaissari, Amilton M. Santos, Biocompatible and multi-responsive poly(N-vinylcaprolactam)-based microgels: The role of acidic comonomers in the colloidal properties and phase transition as a function of temperature an pH, European Polymer Journal, vol 73, pág. 192.
- [19] <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/17tolueno.pdf>
- [20] <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/12etanol.pdf>
- [21] J.M. Pastor, T. Jawhari, J. C. Merino. Revista Iberoamericana de polímeros, 2003, Vol. 43.
- [22] [www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf](http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf).
- [23] N. Pinzón, A. Espinosa, J. Perilla, E. Hernáez, I. Katime. Revista Iberoamericana. 2002, Vol. 3, pág 38-54.



- [24] I. Dimitrov, B. Trzebicka, A. Müller, A. Dworak, c. Tsvetanov, Thermosensitive wáter-soluble copolymers with doubly reponsive reversibly interacting entities, Pogram in Polymer Science 32, 2007 pág. 1275-1343.
- [25] E.W. Washburn. Phys. Rev. 1921, Vol. 17.
- [26] M. Nasef, E. Hegazy, Preparation and applications of ion Exchange membranes by radiation-induced graf copolymerizations polar monomers onto non.polar fils, Progress in Polymer Science, 2009.
- [27] E. S. Gil, S.M. Hudson, Progress in Polymer Science, 2004.