



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

POLIMERIZACIÓN FRONTAL: REDES SEMI INTERPENETRADAS DE
POLIACRILAMIDA CON BIOPOLÍMEROS DE ORIGEN ANIMAL

**Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

Ing. Vianey Elena Vázquez Rivera

G13071461

CVU 966562

Director de Tesis

Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar

CVU 70627

Co-directora de Tesis

Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz

Cd. Madero, Tamaulipas

Diciembre 2021



Cd. Madero, Tam. 14 de diciembre de 2021

OFICIO No. : U.189/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. VIANEY ELENA VÁZQUEZ RIVERA
No. DE CONTROL G13071461
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“POLIMERIZACIÓN FRONTAL: REDES SEMI INTERPENETRADAS DE POLIACRILAMIDA CON BIOPOLÍMEROS DE ORIGEN ANIMAL”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SECRETARIA:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
VOCAL:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SUPLENTE:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
DIRECTOR DE TESIS:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
CO-DIRECTORA:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'jar'



Contenido

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO.....	4
1.1 Antecedentes.....	4
1.2 Polimerización.....	6
1.2.1 Polímeros sintéticos.....	8
1.2.2 Poliacrilamida.....	10
1.2.3 Polímeros naturales.....	14
1.2.4 Quitosano.....	14
1.3 Polimerización.....	16
1.3.1 Polimerización por radicales libres.....	17
1.3.2 Policondensación.....	18
1.3.3 Técnicas de polimerización.....	18
1.4 Polimerización frontal.....	21
1.4.1 Tipos de polimerización frontal.....	24
1.4.2 Aplicaciones de la polimerización frontal.....	24
1.5 Mecanismo y cinética de la reacción.....	32
1.5.1 Iniciación.....	32
1.5.2 Propagación.....	32
1.5.3 Terminación.....	33
CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL.....	35
2.1 Equipo utilizado en la experimentación.....	35
2.4 Reactivos.....	35
2.5 Reacciones de polimerización frontal (método).....	36
2.5.1 Polimerización frontal acrilamida – quitosano.....	38

2.6 Método de polimerización convencional.....	39
2.6.1 Polimerización convencional acrilamida – quitosano	40
2.7 Espectroscopía infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR).....	41
2.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	43
2.9 Microscopía óptica	44
2.10 Mediciones de hinchamiento.....	46
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1 Espectroscopía Infrarroja por la Transformada de Fourier (FTIR)	48
3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	56
3.2 Microscopía óptica	63
3.4 Mediciones de hinchamiento.....	67
CONCLUSIONES.....	71
Referencias bibliográficas	74

Índice de figuras

Figura 1.1 Estructura esquemática de polímeros lineales, ramificados y entrecruzados	8
Figura 1.2 Estructura química del monómero de acrilamida.	11
Figura 1.3 Mecanismo de polimerización de la poliacrilamida.....	12
Figura 1.4 Efecto de la integración de la N’N’ metilén-bis-acrilamida en dos cadenas de crecimiento.	14
Figura 1.5 Estructura química del quitosano.	15
Figura 1.6 Retroalimentación positiva de la onda de calor en la polimerización frontal.	22
Figura 1.7 Esquema de polimerización frontal de abajo hacia arriba.	23
Figura 1.8 Estructura de una red polimérica de doble red, red azul más entrecruzada que la red roja.....	28
Figura 1.9 Ejemplos de hidrogeles aplicados en el campo ambiental y biomédico.	29
Figura 1.10 Representación esquemática del hidrogel de poliacrilamida	30
Figura 1.11 Esquema de la unión de dos polímeros para la formación de una red interpenetrada.	31
Figura 1.12 Síntesis de la red semi interpenetrada poliacrilamida-quitosano.	34
Figura 2.1 Representación visual de la reacción de polimerización frontal quitosano-poliacrilamida, a) la muestra entra en contacto con la fuente de ignición, b) empieza a formarse el frente de polimerización	37
Figura 2.2 Representación visual de la reacción de polimerización frontal quitosano-poliacrilamida, c) se observa el avance del frente a lo largo del tubo de ensaye, d) se observa la transformación total de la mezcla a polímero.	38
Figura 2.3 Espectrofotómetro Spectrum 100 spectrometer de Perkin Elmer	43
Figura 2.4 Calorímetro Diferencial de Barrido DSC 8000 de Perkin Elmer.....	44
Figura 2.5 Microscopio óptico marca Axio ZEISS A1	46
Figura 3.1 Espectro de infrarrojo blanco poliacrilamida, polimerización frontal (S1).	49
Figura 3.2 Espectro de infrarrojo blanco poliacrilamida, polimerización convencional (S2).	50
Figura 3.3 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización frontal (S3). ..	51
Figura 3.4 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización convencional (S4).	52
Figura 3.5 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización frontal (S5). ..	53
Figura 3.6 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización convencional (S6).	54

Figura 3.7 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización frontal (S7). ..	55
Figura 3.8 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización convencional (S8).	56
Figura 3.9 Termograma DSC del blanco de la Poliacrilamida vía polimerización frontal. .	57
Figura 3.10 Termograma DSC del blanco de la Poliacrilamida vía polimerización convencional.	58
Figura 3.11 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida - Quitosano 1:8 vía polimerización frontal.....	59
Figura 3.12 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida – Quitosano 1:8 vía polimerización convencional.	59
Figura 3.13 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida - Quitosano 1:6 vía polimerización frontal.....	60
Figura 3.14 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida - Quitosano 1:6 vía polimerización convencional.	61
Figura 3.15 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida - Quitosano 1:4 vía polimerización frontal.....	61
Figura 3.16 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida - Quitosano 1:4 vía polimerización convencional.	62
Figura 3.17 Microscopias LP 10x del blanco de poliacrilamida (a: polimerización frontal, b: polimerización convencional).....	64
Figura 3.19 Microscopias LP 10x de las muestras 1:6, (a: polimerización frontal, b: polimerización convencional).....	65
Figura 3.20 Microscopias LP 10x de las muestras 1:6, (a: polimerización frontal, b: polimerización convencional).....	66
Figura 3.21 Comportamiento de hinchamiento de las redes quitosano-poliacrilamida en función del tiempo, para los experimentos obtenidos por polimerización frontal.	68
Figura 3.21 Comportamiento de hinchamiento de las redes quitosano-poliacrilamida en función del tiempo, para los experimentos obtenidos por polimerización frontal.	69

Índice de tablas

Tabla 2.1 Relación de las concentraciones de las mezclas acrilamida – quitosano.	38
Tabla 2.2 Relación de las concentraciones de las mezclas acrilamida – quitosano método convencional.	40
Tabla 2.3 Relación de las concentraciones de las mezclas acrilamida – quitosano método convencional.	41

Tabla 2.4 Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo.....	42
Tabla 3.1 Señales características de la poliacrilamida.	48
Tabla 3.2 Señales características del quitosano.....	48
Tabla 3.3 Valores obtenidos de la temperatura de transición vítrea para los 8 experimentos.	62
Tabla 3.4 Valores de peso seco, húmedo e hinchamiento de las muestras.....	68

INTRODUCCIÓN

La aparición de los primeros polímeros sintéticos data del siglo XIX, a partir de las modificaciones de polímeros naturales con el fin de mejorar propiedades físicas para su uso cotidiano. Pero no fue sino hasta los años 20 se comenzó a estudiar a los polímeros y se expuso por primera vez la hipótesis de que estos estaban conformados por largas cadenas de unidades repetitivas unidas por enlaces. Pero fue a partir de los años 30 cuando esta hipótesis fue aceptada y tuvo una gran contribución al desarrollo de la química de los polímeros sintéticos y naturales.

Derivado de esto el desarrollo industrial se aceleró debido a la segunda guerra mundial. Y en la segunda mitad del siglo XX se empezaron a desarrollar nuevos métodos para la obtención de polímeros.

Es por esto que debido a la alta demanda y el uso cotidiano de estos productos que se lleva a la necesidad de seguir en constante innovación y estudio de nuevas técnicas para obtenerlos, que se consigan mejores resultados a los conocidos y que además los procesos sean cada vez más eficientes, y que conlleven ventajas sobre los métodos de polimerización convencionales.

La polimerización es un proceso químico mediante el cual los reactivos se convierten en productos, en otras palabras, los monómeros son convertidos en macromoléculas llamadas polímeros. Existe un tipo de reacción en la cual los reactantes son inertes a temperatura ambiente pero que son muy reactivos cuando son expuestos a un punto de ignición.¹

La búsqueda de nuevas técnicas de polimerización, en las cuales exista una alta conversión de monómeros a productos, tiempos cortos de reacción y mejores propiedades y características en el polímero final ha llevado a la necesidad de desarrollar nuevos métodos de polimerización.

La polimerización frontal es un método considerado nuevo, el cual consiste en un proceso en el que la polimerización se propaga a través del recipiente de reacción. Es decir el calor liberado por la reacción es aprovechado por sí misma, induciendo la conversión del monómero a polímero en una zona de reacción localizada que avanza frontalmente hasta su

término. La polimerización frontal es una técnica de síntesis macromolecular que permite la conversión de un monómero en un polímero por la formación y la consiguiente propagación de un frente de reacción generado por una fuente de energía externa aplicado solo por cortos períodos de tiempo. De hecho, después de su formación, el frente es capaz de autoabastecerse y propagarse por toda la mezcla de monómeros. Esta técnica permite la formación de polímeros que tienen propiedades que son similares, o en algunos casos mejores, que los obtenidos por métodos de polimerización clásicos. Adicionalmente, la polimerización frontal tiene algunas ventajas: tiempos de reacción cortos (típicamente, solo unos minutos en lugar de horas o días), baja energía de consumo (la fuente de alimentación externa se aplica solo durante las primeras etapas para encender la polimerización)².

Esta técnica fue descubierta en la ex Unión Soviética en el año de 1972 y se ha seguido estudiando hasta la actualidad alrededor del mundo ⁴.

La polimerización frontal es una técnica viable como alternativa cuando es necesario que la reacción ocurra in situ en algunas aplicaciones comerciales ¹.

Esta técnica de estudio es muy versátil ya que se ha empleado en la síntesis de copolímeros, redes interpenetradas, hidrogeles, compósitos termocrómicos, entre otros, lo cual hace que la polimerización frontal se convierta en una técnica novedosa en la aplicación industrial como un método alternativo en la producción de materiales ya existentes, pero con procesos más eficientes con todas las ventajas que se mencionaron anteriormente.

En este trabajo se estudia la síntesis de redes semi interpenetradas de poliacrilamida-quitosano por el método de polimerización frontal, sin embargo, no se encontró trabajo previo de la síntesis de este material específicamente por el método de polimerización frontal, pero si de la síntesis de estos materiales por el método convencional, el cual se usó como un punto de partida para la determinación de las proporciones de los reactivos así como para realizar un comparativo de los resultados que se obtienen por ambos métodos de polimerización.

A continuación, se presentan los capítulos de este trabajo de investigación, en el capítulo I comprendido por el marco teórico se muestran las generalidades del tema en estudio, desde lo general a lo específico, en el capítulo II se presenta la parte experimental del proyecto,

así como las pruebas de caracterización realizadas para el estudio y evaluación de las redes semi interpenetradas de poliacrilamida-quitosano, entre las cuales se encuentran la espectroscopía infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía óptica y pruebas de hinchazón. La interpretación y discusión de los resultados que se obtuvieron de las mencionadas pruebas de caracterización se encuentran en el capítulo III de este escrito, por último las conclusiones que se espera sean de utilidad para futuros trabajos de investigación en el tema de la polimerización frontal de redes semi interpenetradas.

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes

La polimerización frontal en la síntesis de materiales fue desarrollada en la ex Unión Soviética. En (1972), Chechilo y Enikolopvan estudiaron la síntesis de monómeros vinílicos, específicamente la polimerización del metil metacrilato con peróxido de benzoilo⁴.

Una gran variedad de sistemas han sido estudiados y se ha demostrado la viabilidad de la técnica en la síntesis de materiales a base de polímeros a partir de monómeros líquidos, como el ácido metacrílico, n-butil acrilato, estireno, metacrilato de metilo y dimetacrilato de trietilenglicol⁵. También se han estudiado frentes con monómeros sólidos a partir de acrilamida (con iniciador)⁶ o complejos de nitratos de transición metálica con acrilamida (sin iniciador)⁷.

En el 2006 Pojman estudió los frentes de polimerización del ácido metacrílico en soluciones sin agitación en presencia de un iniciador (peróxido de benzoílo), observando una reacción autocatalítica, la cual soportó el frente con una velocidad constante a partir del acoplamiento de la difusión hacia a reacción química. Los autores concluyeron que, debido a una alta reacción exotérmica, producto de la polimerización por adición hacia la descomposición del iniciador, favoreció a una regeneración autocatalítica y así la presencia de un frente de propagación. Así también, se reportaron análisis de las muestras por cromatografía de permeación en gel (GPC) observando una amplia distribución de pesos moleculares⁸.

De igual manera Pojman y colaboradores en el (2003) estudiaron la polimerización frontal de la acrilamida en solución. Como solvente emplearon el DMSO, persulfato de amonio como iniciador y bisacrilamida como entrecruzante, observando un frente estable y concluyendo la viabilidad de la técnica en la síntesis frontal de diferentes monómeros en una variedad de solventes con altos puntos de ebullición, incrementando así los sistemas que pueden ser estudiados y la síntesis de materiales⁹.

En el (2017) Mariella Rassa y colaboradores prepararon por primera vez redes de polímeros semi-interpenetradas de metil celulosa y poliacrilamida reticulada vía polimerización frontal de manera exitosa y estudiaron por primera vez, la polimerización frontal fue exitosa aplicado a la síntesis de geles metilcelulosa-poliacrilamida. Ellos estudiaron los parámetros de polimerización frontal, temperatura de transición vítrea, hinchazón y propiedades mecánicas¹⁰.

Nigus Mesele Tsegay y colaboradores en el (2018) realizaron una polimerización frontal en la síntesis de Hidrogeles y su integración con microfluídos. Los hidrogeles presentaron buen rendimiento mecánico y un comportamiento de respuesta dual termo-pH. Además, reportan bajos costos y ahorro de energía por usar el método de polimerización frontal ¹¹.

En el (2016) Xiao-Lin Wang y colaboradores Obtuvieron hidrogeles sensibles a pH/temperatura basados en polímeros impresos molecularmente (hidroMIP) para la liberación de fármacos. El polímero impreso con gatifloxacina formado en la PF mostró mayor afinidad que con la polimerización térmica convencional. Los resultados sugieren que la polimerización frontal proporciona un método alternativo para preparar hidroMIP y puede abrir nuevas perspectivas en su campo de investigación ¹².

La polimerización frontal ha sido utilizada en la síntesis de hidrogeles, siendo materiales de gran potencial en la liberación de fármacos a partir de la N-isopropilacrilamida como monómero y N-N-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante y persulfato como iniciador.³

De acuerdo con la literatura la Polimerización Frontal es una técnica de amplia aplicación, se han sintetizado copolímeros, redes semi e interpenetradas, compósitos termocrómicos, copolímeros en gradiente y existen patentes de productos comerciales en la síntesis de materiales en gradiente (FGM). ³

En este trabajo se realizará la síntesis de hidrogeles semi interpenetrados de poliacrilamida-quitosano por el método de polimerización frontal. Utilizando como agente entrecruzante la N-N-metilenbisacrilamida y persulfato de amonio como iniciador.

Se sintetizaron redes semi interpenetradas de quitosano – poliacrilamida, no existen trabajos reportados de preparación de redes semi interpenetradas de quitosano –

poliacrilamida por el método de polimerización frontal, pero si existe evidencia de investigaciones de redes semi interpenetradas de poliacrilamida con polímeros de origen natural como la metil celulosa, obtenidos por polimerización frontal. Se espera obtener redes sintetizadas vía polimerización frontal con características similares a las que se obtienen por el método convencional de polimerización para este tipo de polímero.

1.2 Polimerización

Un polímero es una macromolécula formada por la unión covalente de unidades estructurales básicas. Las unidades que se repiten se llaman monómeros y pueden ser de uno o varios (pocos) tipos. Todo monómero debe tener dos o más sitios de enlace, los cuales representan su funcionalidad; dependiendo de ésta, los monómeros que constituyen al polímero serán lineales o ramificados. Cuando la molécula polimérica tiene la estructura de una red y abarca un tamaño macroscópico considerable del material, se dice que constituye un gel. Los polímeros pueden estar formando mezclas, en solución o concentrados al 100%. Aunque la mayoría de los polímeros son orgánicos con un esqueleto basado fundamentalmente en átomos de carbono, los hay también inorgánicos basados en átomos de silicio¹³.

Las pequeñas moléculas que se combinan entre si mediante un proceso químico, llamado reacción de polimerización, para formar el polímero se denominan monómeros. La unión de todas estas pequeñas moléculas da lugar a una estructura de constitución repetitiva en el polímero y la unidad que se repite regularmente a lo largo de toda la molécula, se conoce con el nombre de unidad constitucional repetitiva (ucr) o unidad monomérica. La longitud de la cadena del polímero viene determinada por el número de ucr que se repiten en la cadena. Esto se llama grado de polimerización, y su peso molecular viene dado por el peso de la unidad constitucional repetitiva multiplicado por el grado de polimerización. En un determinado polímero, si todas las unidades estructurales son idénticas este se llama homopolímero, pero si este procede de dos o más monómeros recibe el nombre de copolímero. La ciencia de las macromoléculas estudia tanto los materiales de origen biológico como sintético. El grupo de polímeros biológicos, y que está relacionado con la esencia de la vida misma, está constituido entre otras sustancias por los polisacáridos, como

el almidón y la celulosa; las proteínas y los ácidos nucleicos. Aparte de estos polímeros que se consideran naturales, han sido desarrollados una cantidad de polímeros sintéticos. Aunque el objetivo de las primeras síntesis era la obtención de sustitutos de algunas macromoléculas naturales como el caucho y la seda, en la actualidad se ha logrado desarrollar una impresionante tecnología en este campo, la cual data de sólo unas pocas décadas atrás, que produce cientos de sustancias que no tienen análogos naturales y que se hacen prácticamente imprescindibles para el desenvolvimiento de la vida moderna ¹⁴.

De acuerdo con la forma de las cadenas los polímeros pueden ser clasificados como polímeros lineales, ramificados o entrecruzados. Cuando las unidades monoméricas se encuentran unidas una al lado de la otra a lo largo de una sola dirección es denominada polímeros lineales. Ahora bien, bajo ciertas condiciones o con ciertos tipos de monómeros, se pueden obtener polímeros con otro tipo de arquitectura que se caracterizan por tener ramificaciones que se generan a partir de la cadena principal. Los polímeros ramificados pueden ser obtenidos en procesos de polimerización por etapas o en cadena, aunque las razones por las que éstas se generan son generalmente diferentes en ambos casos. Las diferencias entre todos estos tipos de polímeros se muestran en la Figura 1.1. Es importante hacer notar en este punto, que el término polímero ramificado no se refiere a polímeros lineales que contienen grupos laterales en la estructura del monómero; así se puede diferenciar entre el poliestireno lineal y el ramificado.

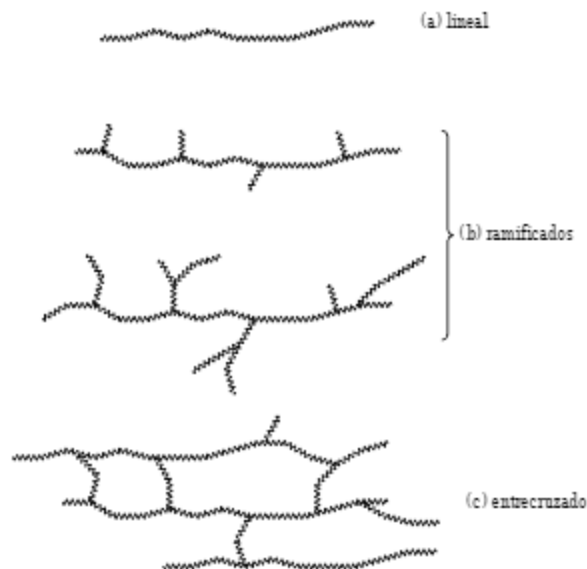


Figura 1.1 Estructura esquemática de polímeros lineales, ramificados y entrecruzados

La presencia de ramificaciones tiene efectos significativos en muchas propiedades físicas del polímero. El cambio más importante en las propiedades es la disminución en la cristalinidad. Los polímeros ramificados no pueden acomodarse fácilmente en una red cristalina como lo hacen los polímeros lineales. Por otra parte, los polímeros ramificados son mucho menos solubles que sus homólogos lineales y los polímeros entrecruzados son materiales insolubles. El entrecruzamiento puede ocurrir durante el proceso de polimerización o después mediante reacciones químicas diversas. El entrecruzamiento es usado para impartir buenas propiedades elásticas en algunos elastómeros, así como también para proporcionar rigidez y estabilidad dimensional a algunos materiales llamados termoplásticos. Estos últimos poseen altos grados de entrecruzamiento y se emplean en la fabricación de diversos enseres ⁵⁰.

1.2.1 Polímeros sintéticos

Los plásticos sintéticos se han venido desarrollando por parte de la industria química desde las primeras décadas del siglo XX, teniendo un máximo impulso durante la II Guerra Mundial. Debido a su utilidad, el crecimiento de la industria del plástico ha sido muy

elevado, generando avances, innovaciones y satisfacción de infinidad de necesidades, razón es que convierten a los plásticos en un material de consumo masivo que está presente en gran cantidad de artículos de la actualidad. Debido a que son macromoléculas de gran estabilidad estructural, los plásticos son muy resistentes a las agresiones del medio, son livianos en comparación con otros materiales utilizados para los mismos fines y son de bajo costo debido a su alta producción en escala industrial, características que los hacen productos muy demandados por las empresas y los consumidores finales. Los plásticos son derivados del petróleo y dependen en su totalidad de este recurso fósil no renovable. Del total del petróleo extraído en el mundo, alrededor de un 5 % se destina a la industria del plástico. Dicho mineral fósil experimenta en la actualidad un crecimiento continuo en su precio y las proyecciones afirman que se agotará en menos de 50 años si el ritmo de consumo sigue como el actual ⁵¹.

Los polímeros sintéticos se pueden clasificar en tres diferentes tipos de materiales:

- Los Elastómeros: Sustancias que poseen la elasticidad que caracteriza al caucho y al igual que este se emplean para fabricar gomas, mangueras o neumáticos.
- Las Fibras: Materiales capaces de orientarse para formar filamentos largos y delgados como el hilo. Poseen una gran resistencia a lo largo del eje de orientación, tal como ocurre con el algodón, la lana y la seda. Tienen su principal aplicación en la industria textil.
- Los Plásticos: Son polímeros que pueden ser moldeados a presión y transformados en diversos objetos con formas diferentes, o bien, usados como pinturas o recubrimientos de superficies.

Resumir las aplicaciones actuales de los polímeros resulta una tarea casi imposible. En el mundo contemporáneo, los polímeros sintéticos han copado todos los ámbitos del desarrollo y la elaboración de productos manufacturados, sustituyendo materiales usados tradicionalmente, tales como la madera, metales y materiales cerámicos. Así, por ejemplo, estos materiales encuentran aplicación en campos tan diversos como la medicina (donde se emplean como prótesis, válvulas cardíacas entre otras muchas aplicaciones), ingeniería (partes de vehículos y de computadores, tableros, y cientos de aplicaciones más),

Agricultura, etc. Los polímeros también se utilizan en los deportes (pelotas, cascos, raquetas) y en objetos de uso diario, como recipientes y utensilios de todo tipo. Solo basta con mirar a nuestro alrededor para darnos cuenta de que estamos sumergidos en un mundo lleno de materiales poliméricos ⁵².

El uso y aplicaciones de estos materiales crece cada día, por lo que se hace muy importante conocer estos materiales lo mejor posible, no solo por las ventajas que nos ofrecen, sino también por los inconvenientes que causan debido a su acumulación cuando ya no nos son útiles.

1.2.2 Poliacrilamida

La acrilamida es el monómero de la poliacrilamida Figura 1.2, es un compuesto vinílico y, como tal, es susceptible de polimerización por vía radicalica. La acrilamida es soluble en agua, no es un compuesto con gran toxicidad aguda, pero en una exposición laboral o exposición continua tiene un efecto acumulativo, es cancerígena (en especial puede inducir cáncer de piel), teratógena y es un neurotóxico. Por ello debe manejarse con precaución. Una vez polimerizada, la poliacrilamida resultante es inocua, ya que ha perdido los grupos vinilo altamente reactivos. Numerosos cosméticos, como geles fijadores de pelo, llevan polímeros acrílicos similares.

La toxicidad de la acrilamida se debe en parte a la formación de su epóxido, la glicidamida, que reacciona con bases nitrogenadas de los ácidos nucleicos y proteínas, alterando su función o induciendo mutaciones ¹⁵. En la Figura 1. 2 se muestra la estructura química de la acrilamida.

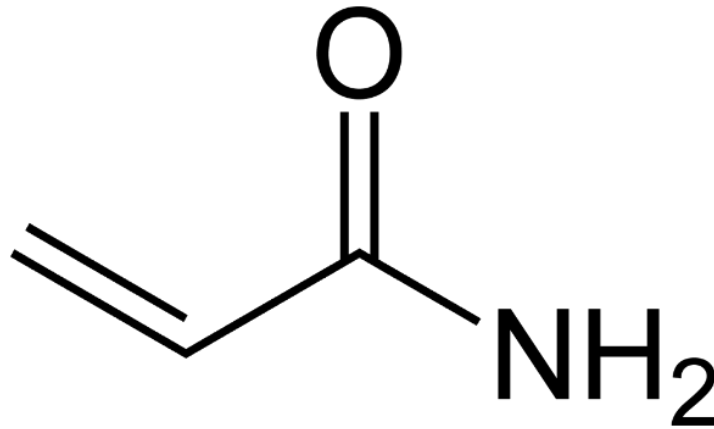


Figura 1.2 Estructura química del monómero de acrilamida.

La poliacrilamida es uno de los polímeros más utilizados para la preparación de estructuras reticuladas, incluyendo hidrogeles, para diferentes aplicaciones. La poliacrilamida se ha utilizado como red reticulada en la preparación de varias redes semi interpenetradas, incluidas aquellas con poliuretano, dextrano y quitosano, y poli (alcohol vinílico)².

Los geles de poliacrilamida se utilizan en la electroforesis en gel de poliacrilamida (PAGE). Tienen la ventaja de ser transparentes, insolubles en agua, fáciles de preparar y de poder controlar el tamaño de los poros mediante la concentración. Otra aplicación de las poliacrilamidas es la de floculantes. Se dividen en tres tipos aniónicas, catiónicas y no iónicas. Las poliacrilamidas aniónicas se manufacturan a partir de monómero de acrilamida y un monómero aniónico (acrilato de sodio, acrilato de amonio). Las poliacrilamidas catiónicas se producen por copolimerización de monómero de acrilamida y un monómero acrílico catiónico. Las poliacrilamidas no iónicas se producen partiendo de monómero de acrilamida⁷.

La polimerización se inicia por la formación de radicales libres en el medio, lo que se logra mediante la adición al medio de los generalmente llamados catalizadores, aunque más correcto sería denominarlos iniciadores del proceso, en la Figura 1.3 se muestra el mecanismo de polimerización de la acrilamida.

Los catalizadores son los siguientes:

- Persulfato amónico, que al disolverlo en agua en presencia de una base débil se disocia originando un radical libre.
- Riboflavina o riboflavina-5-fosfato, que en presencia de luz ultravioleta de longitud de onda larga (sirve la emitida por una lámpara fluorescente) y trazas de oxígeno origina radicales libres. En este caso, se mezcla la riboflavina con la disolución de monómero y la reacción se inicia iluminando dicha solución.

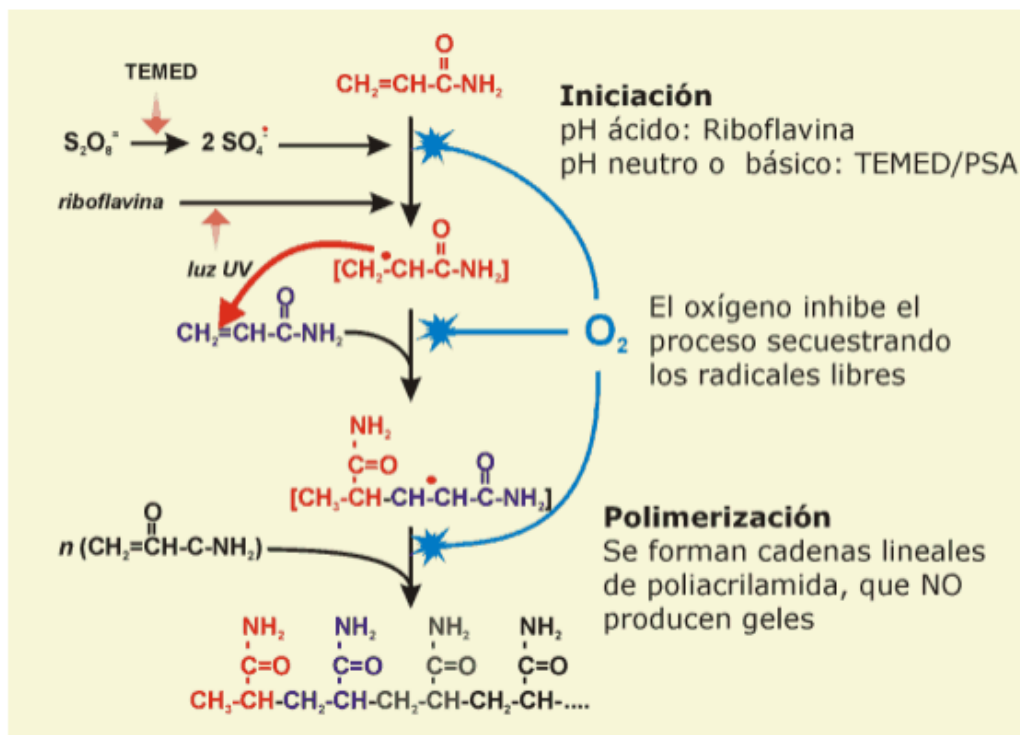


Figura 1.3 Mecanismo de polimerización de la poliacrilamida.

Como se puede ver en la Figura 1.3, Los geles de poliacrilamida se forman por la polimerización vinílica del monómero acrilamida $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ y del monómero entrecruzador N, N'-metilen-bis-acrilamida $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$. La polimerización se inicia con la formación de radicales libres del monómero, que se producen por radicales libres de oxígeno, por causa de la acción de iones persulfato. Esta reacción es fuertemente inhibida por altos niveles de oxígeno, por lo que la solución debe

ser desgasificada para lograr una formación de gel reproducible. La polimerización se detiene cuando desaparecen los radicales libres del medio; entre los agentes que producen su desaparición con mayor eficacia se encuentra el oxígeno molecular, por lo que todas las disoluciones se deben desgasificar enérgicamente antes de formar el gel. Por esto también es preciso aislar del contacto del aire todas las superficies de la disolución de monómero, ya que el oxígeno de la atmósfera, al difundirse, inhibe fuertemente la polimerización; lo mismo ocurre con las posibles burbujas de aire atrapadas en la disolución. La reacción de polimerización es exotérmica, y se lleva a cabo con contracción de volumen; este efecto es más marcado cuanto mayor es la concentración de acrilamida ¹⁰.

Las concentraciones óptimas de persulfato amónico y tetrametilendiamina (TEMED) dependen de la concentración de acrilamida. Una concentración demasiado baja puede traducirse en que parte del monómero no polimerice; por el contrario, un exceso de catalizador origina un número elevado de cadenas de acrilamida anormalmente cortas. En ambos casos, las propiedades del gel como matriz para electroforesis se resienten. La polimerización de la acrilamida sola no origina un gel, sino una especie de goma que es una disolución muy viscosa de largas cadenas lineales de poliacrilamida. Para que se forme un gel propiamente dicho es necesario que se creen uniones covalentes entre esas cadenas; para ello se añade al medio una molécula capaz de formar puentes cruzados. La más utilizada es la N’N’ metilén-bis-acrilamida, por su capacidad de integrarse simultáneamente en dos cadenas en crecimiento como se muestra en la Figura 1.4. Se han empleado otros compuestos similares a la bis-acrilamida, pero ninguno ha alcanzado la popularidad de ésta ²⁶.

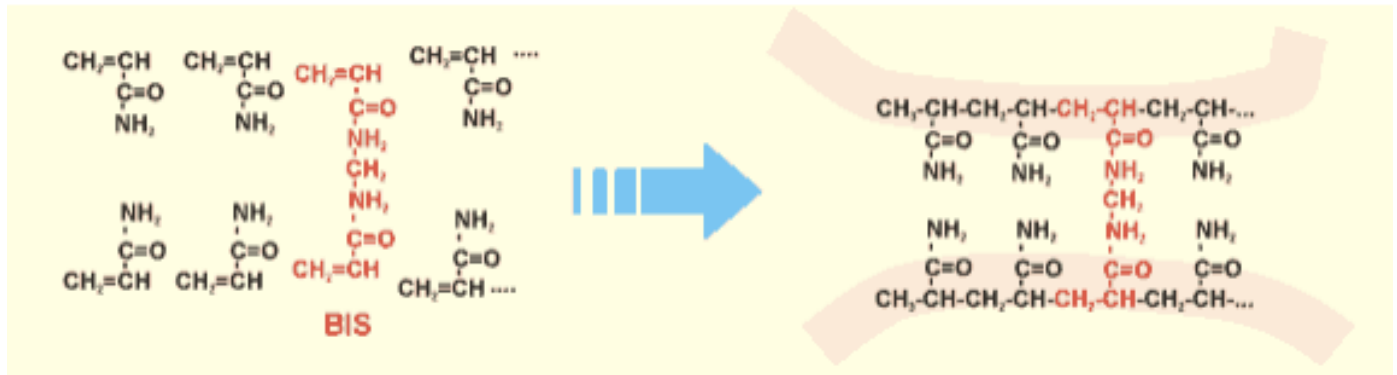


Figura 1.4 Efecto de la integración de la N'N' metilén-bis-acrilamida en dos cadenas de crecimiento.

1.2.3 Polímeros naturales

Los polímeros naturales o biopolímeros son macromoléculas presentes en los seres vivos. Son polímeros sintetizados por los seres vivos.

En los biopolímeros existen tres principales familias: proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos, aunque también otros más singulares como los polifenoles o algunos poliésteres como los polihidroxialcanoatos producidos por algunas bacterias. Son aquellos provenientes directamente del reino vegetal o animal, como la seda, lana, algodón, celulosa, almidón, proteínas, caucho natural (látex o hule), ácidos nucleicos, como el ADN, entre otros. El biopolímero más abundante en la tierra es la celulosa, seguida por la quitina ²⁶.

1.2.4 Quitosano

El quitosano es un biopolímero polisacárido compuesto por unidades distribuidas aleatoriamente de β -(1-4) D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada), se muestra su estructura en la Figura 1.5 ²⁶.

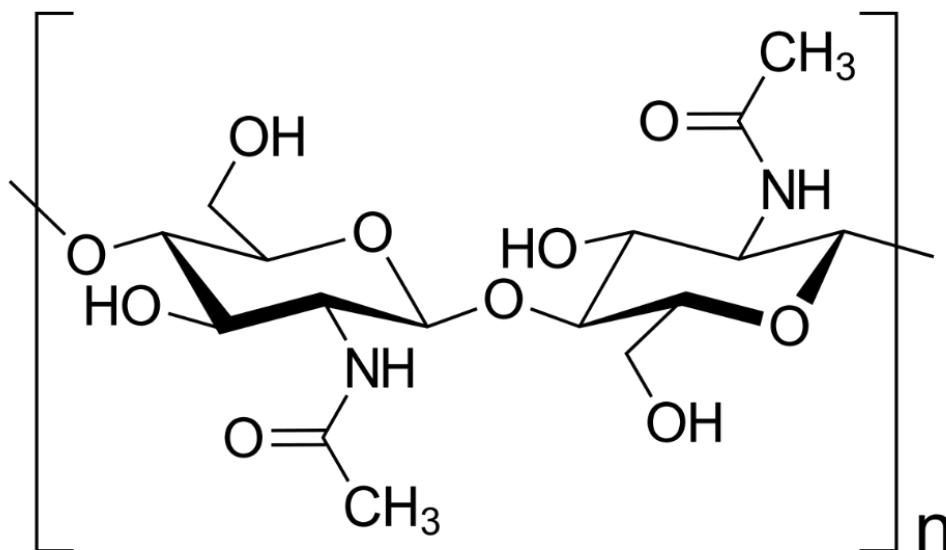


Figura 1.5 Estructura química del quitosano.

El quitosano es un biopolímero compuesto por glucosamina y n-acetylglucosamina, obtenido a través de la desacetilación de quitina, en la Figura 1.5 se muestra una unidad repetitiva del biopolímero del quitosano. La quitina se encuentra en el exoesqueleto de crustáceos. Se ha reportado que es seguro, hemostático y osteo conductor, y promueve cicatrización de heridas. La tasa de degradación muy rápida del quitosano es beneficiosa, porque los grupos amino se acumulan causando inflamación. Un mayor grado de desacetilación provoca una inflamación mínima debido a un pequeño grado de degradación. Además, el esqueleto de polisacárido de quitosano es estructuralmente similar a los glicosaminoglicanos, el principal componente de una matriz extracelular de hueso y cartílago ²⁶.

La principal limitante que tiene el quitosano para su desarrollo y aplicación en diversas áreas es su poca solubilidad en solventes comunes (es soluble en soluciones concentradas de ácido acético), en este sentido los investigadores han estado desarrollando estrategias para incorporar a la estructura del quitosano grupos funcionales hidrofílicos (funcionalización) con la finalidad de mejorar su solubilidad sin perder sus propiedades positivas ³⁶.

1.3 Polimerización

La polimerización es un proceso químico por el que los reactivos, monómeros (compuestos de bajo peso molecular) se agrupan químicamente entre sí, dando lugar a una molécula de gran peso, llamada polímero, o bien una cadena lineal o una macromolécula tridimensional. Pueden ser por adición o condensación. Se produce la polimerización a través de una gran variedad de mecanismos de reacción que varían en complejidad debido a los grupos funcionales presentes en los monómeros y sus efectos estéricos (si tienen cadenas laterales voluminosas o son monómeros con restricción de rotación) pueden afectar a la polimerización. En la polimerización más sencilla, con alquenos, que son relativamente estables debido al enlace entre los átomos de carbono, los polímeros se forman a través de reacciones radicalarias; por el contrario, reacciones más complejas, como las que implican la sustitución en el grupo carbonilo, requieren síntesis más complejas debido a la manera en que reaccionan las moléculas por condensación³⁷.

La longitud de la cadena del polímero viene determinada por el número de unidad constitucional repetitiva (ucr) que se repiten en la cadena. Esto se llama grado de polimerización, y su peso molecular viene dado por el peso de la unidad constitucional repetitiva multiplicado por el grado de polimerización. En un determinado polímero, si todas las unidades estructurales son idénticas este se llama homopolímero, pero si este procede de dos o más monómeros recibe el nombre de copolímero⁵⁰.

Para que una sustancia pueda considerarse como monómero, esta debe tener una funcionalidad mayor a 2. La funcionalidad está relacionada con el número de grupos funcionales presentes en la molécula, así, por ejemplo, el ácido acético tiene una funcionalidad de 1, mientras que la etiléndiamina tiene una funcionalidad de dos y el glicerol tiene una funcionalidad de tres. En el caso de las olefinas, el doble enlace se considera con una funcionalidad igual a 2. Cuando la funcionalidad del o de los monómeros que intervienen en una polimerización es de 2 se obtienen polímeros lineales, mientras que si alguno de ellos tiene una funcionalidad superior se obtienen polímeros ramificados o entrecruzados.

La ciencia de las macromoléculas estudia tanto los materiales de origen biológico como sintético. El grupo de polímeros biológicos, y que está relacionado con la esencia de la vida

misma, está constituido entre otras sustancias por los polisacáridos, como el almidón y la celulosa; las proteínas y los ácidos nucleicos. Aparte de estos polímeros que se pueden considerar naturales, han sido desarrollados una cantidad de polímeros sintéticos. Aunque el objetivo de las primeras síntesis fue la obtención de sustitutos de algunas macromoléculas naturales como el caucho y la seda, en la actualidad se ha logrado desarrollar una impresionante tecnología en este campo, la cual data de sólo unas pocas décadas, que produce cientos de sustancias que no tienen análogos naturales y que se hacen prácticamente imprescindibles para el desenvolvimiento de la vida moderna ⁵⁰.

Las reacciones de polimerización son muy variadas y sus mecanismos de reacción obedecen a la estructura química de los monómeros que les dan origen. Por lo tanto, la mayoría de estos mecanismos, son los mismos que se observan en las reacciones químicas de moléculas orgánicas sencillas. Los mecanismos de polimerización se pueden considerar dentro de dos categorías fundamentales: a) polimerización por pasos y b) polimerización por crecimiento de cadena, de estos dos mecanismos, pueden resultar diferentes estructuras de cadenas ³⁸.

1.3.1 Polimerización por radicales libres

Este método de polimerización se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos, es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces, triples enlaces carbono-carbono o enlace doble carbono-oxígeno. En la formación de los polímeros por adición, el mecanismo de la reacción consta de tres etapas a) iniciación, b) propagación y c) terminación. La especie reactiva que puede ser un radical libre, un anión o un catión se adiciona a una molécula de monómero, reaccionando con el enlace para formar un nuevo radical, nuevo anión o catión de mayor Este proceso se repite hasta que el crecimiento se termina³⁸. Suelen seguir un mecanismo en tres fases, con ruptura homolítica:

- Iniciación: $\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{catalizador} \Rightarrow \bullet\text{CH}_2-\text{CHCl}\bullet$
- Propagación o crecimiento: $2 \bullet\text{CH}_2-\text{CHCl}\bullet \Rightarrow \bullet\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}\bullet$
- Terminación: Los radicales libres de los extremos se unen a impurezas o bien se unen dos cadenas con un terminal neutralizado.

En el caso de que el polímero provenga de un único tipo de monómero se denomina homopolímero y si proviene de varios monómeros se llama copolímero o heteropolímero³⁸.

1.3.2 Policondensación

Es un proceso de polimerización donde distintas sustancias reaccionan para crear uno o más monómeros, los cuales se unirán entre sí para formar un dímero, que por reacción con otros monómeros o dímeros (o trímeros, o tetrámeros...) dará lugar al correspondiente polímero. El proceso inicial es muy distinto a la polimerización por adición, donde las sustancias iniciales sirven a su vez como monómeros. Para que una policondensación se lleve a cabo satisfactoriamente, los monómeros formados han de tener un nivel de funcionalidad mínimo de 2, de lo contrario la cadena de monómeros en formación dejaría de crecer y no se formaría el polímero. En cada unión de dos monómeros se pierde una molécula pequeña, por ejemplo: agua. Debido a esto, la masa molecular del polímero no es necesariamente un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero. El término policondensación hace referencia al subproducto obtenido al realizar una polimerización por este método, el subproducto obtenido puede ser agua o un alcohol de bajo peso molecular, es decir, una "condensación"³⁹.

1.3.3 Técnicas de polimerización

Existen cuatro técnicas industriales empleadas en la polimerización de un monómero, la polimerización en masa, en solución, en suspensión y en emulsión. Cada una de estas técnicas tiene condiciones específicas y dan origen a polímeros con características diferentes.

1.3.3.1 Polimerización en masa

La polimerización en Masa es una técnica simple, homogénea, donde solo el monómero y el iniciador están presentes en el sistema. Caso la polimerización sea iniciada térmicamente o por radiación, solo habrá monómero en el medio reaccional. Por consiguiente, esta

técnica es económica, además de producir polímeros con un alto grado de pureza. Esta polimerización es altamente exotérmica, ocurriendo dificultades en el control de la temperatura y de la agitación del medio reaccional, que rápidamente se vuelve viscoso desde el inicio de la polimerización. La agitación durante la polimerización debe ser vigorosa para que haya la dispersión del calor de formación del polímero, evitándose puntos sobrecalentados, que dan un color amarillento al producto. Este inconveniente puede ser evitado usándose inicialmente un pre-polímero (mezcla de polímero y monómero), que es producido a una temperatura más baja, con una baja conversión y condiciones moderadas. A camino del molde, se calienta el pre-polímero completando la polimerización. La polimerización en masa es muy usada en la fabricación de lentes plásticas amorfas, debido a las excelentes cualidades ópticas conseguidas en las piezas moldeadas, sin presión, como en el caso del poli (metacrilato de metilo). El proceso en masa tiene la ventaja de admitir un bajo nivel de impurezas. Además, es posible bajo ciertas condiciones realizar la polimerización por moldes⁴⁰.

1.3.3.2 Polimerización en solución

En la polimerización en disolución, además del monómero y del iniciador, se emplea un disolvente, que debe disolverlos, formando un sistema homogéneo. El solvente ideal debe ser barato, de bajo punto de ebullición y de fácil posterior separación del polímero. Al final de esta polimerización, el polímero formado puede ser soluble o no en el disolvente usado. Caso el polímero sea insoluble, se obtiene un lodo, fácilmente separado del medio reaccional por filtración. Si el polímero fuese soluble, se utiliza un no-disolvente para precipitarlo en forma de fibras o polvo. La polimerización en solución tiene como ventaja la temperatura homogénea debido a la fácil agitación del sistema, que evita el problema del sobrecalentamiento. Entretanto, el coste del disolvente y el retraso de la reacción son los inconvenientes de esta técnica. La polimerización en solución se utiliza principalmente cuando se desea aplicar la propia solución polimérica, y se emplea bastante en policondensación.

1.3.3.3 Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión es el proceso más ampliamente utilizado para obtener polímeros coloidales (látices). Este proceso tiene varias ventajas sobre otros métodos de polimerización. El estado físico del sistema hace que el proceso sea más fácil controlar, ya que los problemas térmicos derivados de la gran generación de calor de polimerización y los problemas de viscosidad, son mucho menos importantes que los que se presentan en la polimerización en masa. Además, es posible obtener altos pesos moleculares y altas velocidades de polimerización en forma simultánea y los látices obtenidos pueden utilizarse directamente sin requerir separaciones posteriores.

En una polimerización en emulsión convencional la fase dispersa está constituida por un monómero que se considera insoluble en agua, sin embargo, dependiendo del caso, siempre se solubiliza una pequeña porción molecularmente. La fase continua está constituida por el agua y el iniciador es soluble en agua⁴¹.

Para explicar el mecanismo de la polimerización en emulsión, se identifican tres etapas durante la polimerización:

- 1) Formación de partículas.
- 2) Crecimiento de las partículas en presencia de las gotas de monómero.
- 3) Polimerización del monómero remanente en las partículas de polímero hinchadas con monómero⁴².

1.3.3.4 Polimerización en suspensión

La polimerización en suspensión, también conocida como polimerización en perlas, por la forma como los polímeros son obtenidos, es una polimerización heterogénea donde el monómero y el iniciador son insolubles en el medio dispersante, en general el agua. La polimerización se pasa dentro de las partículas en suspensión, las cuales tienen tamaño medio entre 2 a 10 mm, y donde se encuentran el monómero y el iniciador. La agitación del sistema es un factor muy importante en esta técnica, pues según la velocidad de agitación empleada, varía el tamaño de las partículas. Además del monómero el iniciador y el

solvente, también se adicionan agentes tensioactivos, substancias químicas que auxilian en la suspensión del polímero formado, evitando la adhesión entre las partículas y, como consecuencia, la precipitación del polímero sin la formación de las perlas. La precipitación del polímero también puede ser evitada por la adición al medio reacción al de un polímero hidrosoluble, de elevado peso molecular, que aumente la viscosidad del medio. No obstante, la incorporación de estos aditivos al sistema dificulta la purificación del polímero resultante. Este proceso se utiliza en la producción de muchas resinas comerciales, incluido el cloruro de polivinilo (PVC), un plástico ampliamente utilizado, resinas de estireno que incluyen poliestireno, poliestireno expandido y poliestireno de alto impacto, así como poli (estireno-acrilonitrilo) y poli (metacrilato de metilo)⁴³.

1.4 Polimerización frontal

La polimerización frontal es un proceso novedoso y de reciente uso como técnica de polimerización que permite convertir un monómero en un polímero vía una reacción de polimerización localizada, iniciada en un extremo del sistema mediante un estímulo térmico o fotoquímico; dicho estímulo desencadena una onda térmica de propagación que avanza frontalmente⁴⁵.

La polimerización frontal comienza cuando una fuente de calor o luz entra en contacto con la superficie de una solución de monómero o iniciador térmico o fotoquímico, formándose un frente de polimerización en el área de contacto, el cual presenta una determinada velocidad de propagación y la energía debida a la exotermicidad del sistema que se difunde a través de la región adyacente, aumentando la temperatura y la velocidad de la reacción. De hecho, después de su formación, el frente es capaz de autoabastecerse y propagarse por toda la mezcla de monómeros, en la Figura 1.6 se muestra el esquema de polimerización frontal que ilustra la retroalimentación positiva para una onda de calor viajera sostenida. Esta técnica permite la formación de polímeros que tienen propiedades que son similares, o en algunos casos mejores, que los obtenidos por métodos de polimerización clásicos. Adicionalmente, la polimerización frontal tiene algunas ventajas: tiempos de reacción cortos (típicamente, solo unos minutos en lugar de horas o días), baja energía de consumo

(la fuente de alimentación externa se aplica solo durante las primeras etapas para encender la polimerización), y protocolos muy simples ².

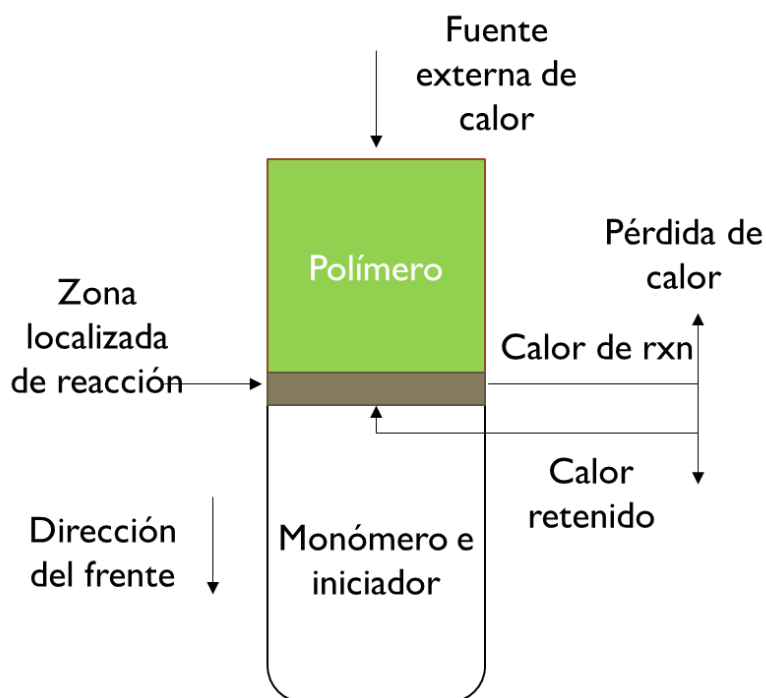


Figura 1.6 Retroalimentación positiva de la onda de calor en la polimerización frontal.

En una polimerización frontal la propagación puede ser horizontal o vertical y, en este último caso, puede ocurrir de arriba hacia abajo o viceversa. Durante el curso de la reacción cada vez más solución de monómero se difunde dentro de la región viscosa, que se propaga hacia arriba de la celda de reacción como se ilustra en la Figura 1.7. El frente deja de propagarse cuando la solución de monómero e iniciador se polimeriza de forma homogénea.

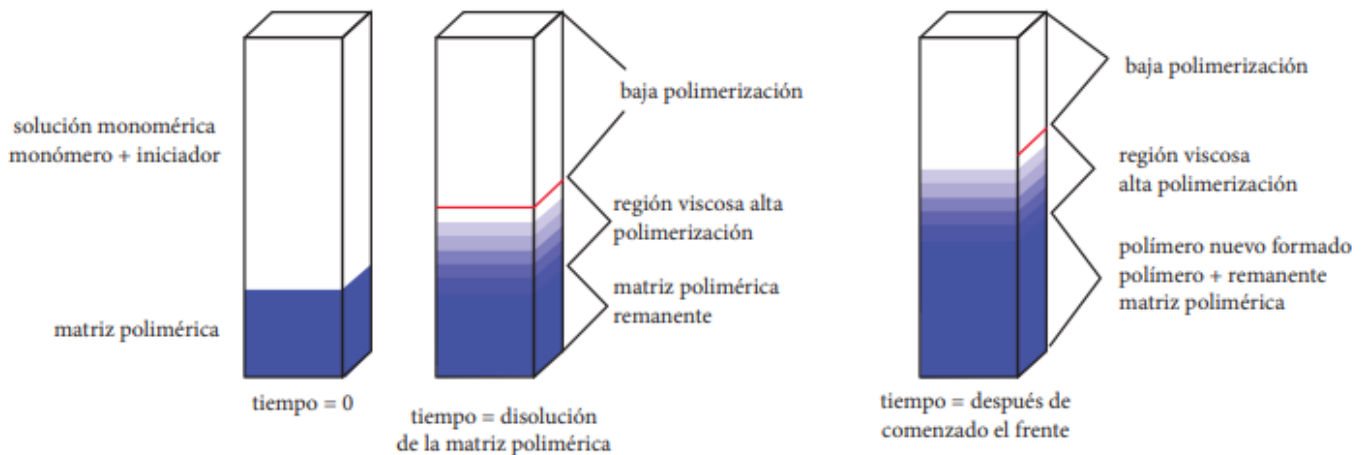


Figura 1.7 Esquema de polimerización frontal de abajo hacia arriba.

En la actualidad la polimerización frontal se considera una nueva estrategia que permite sintetizar productos como paneles plásticos preformados para el fuselaje de aviones usando menos energía, hasta 10 órdenes de magnitud menos que los procesos industriales que se usan en la actualidad. Por si esto no fuera suficiente, los polímeros y los materiales compuestos resultantes tienen propiedades similares a sus análogos provenientes de métodos convencionales: solidez, estabilidad térmica, resistencia a flexión y resistencia química.

Los polímeros termoendurecibles y los materiales compuestos son parte integral de las industrias aeroespacial, automotriz, marina y energética de hoy en día y será vital para la próxima generación de equipos ligeros, debido a su excelente especificidad rigidez y resistencia, estabilidad térmica y resistencia química. La fabricación de componentes termoendurecibles de alto rendimiento. requiere que el monómero se cure a altas temperaturas (alrededor de 180 ° C) durante varias horas, bajo una presión externa combinada y vacío interno. El curado generalmente se logra usando grandes autoclaves u hornos que escalan en tamaño con el componente. Por eso este enfoque de curado tradicional es lento, requiere una gran cantidad de energía e implica una importante inversión de capital. La polimerización frontal es una estrategia de curado alternativa prometedora, en la que una onda de reacción exotérmica autopropagable transforma el

líquido monómeros a polímeros completamente curados. El polímero y las piezas compuestas resultantes poseen propiedades mecánicas similares a las curadas convencionalmente. Esta estrategia de curado mejora en gran medida la eficiencia de la fabricación. de polímeros y compuestos de alto rendimiento, y es ampliamente aplicable a muchas industrias ⁵⁵.

1.4.1 Tipos de polimerización frontal

La polimerización frontal es un proceso en el cual una reacción localizada se propaga direccionalmente a través del recipiente de reacción. Existen tres tipos de polimerización frontal los cuales son polimerización térmica frontal (TFP), que utiliza una fuente externa de energía para iniciar el frente, polimerización fotofrontal en el que la reacción localizada es impulsada por una fuente externa de radiación UV, y la polimerización frontal isotérmica, que se basa en el efecto gel Norrish-Trommsdorff, esta último ocurre cuando el monómero y el iniciador se difunden en una semilla polimérica ¹⁸.

En este trabajo se realizar la polimerización frontal térmica La polimerización térmica frontal se produce cuando un monómero se convierte en un polímero en una reacción localizada que se propaga a través del acoplamiento del transporte térmico y la dependencia de Arrhenius de la velocidad de reacción de una polimerización exotérmica. Se refiere polimerización térmica frontal simplemente como polimerización frontal. La polimerización frontal fue descubierta por primera vez por Chechilo en 1972. La polimerización frontal tiene muchas aplicaciones posibles, incluida la preparación de redes de polímeros interpenetrantes, curado de grandes compuestos, y síntesis de material⁴.

1.4.2 Aplicaciones de la polimerización frontal

1.4.2.1 Hidrogeles

Los hidrogeles son materiales con excelente difusión mecánica propiedades y capacidad para absorber una gran cantidad de agua (hasta 95% en peso de polímero). La forma en que

los componentes de la reacción, las concentraciones de monómero, iniciador y agente reticulante influyen en el hinchamiento. La capacidad de los hidrogeles de hincharse en presencia de agua surge de los grupos hidrófilos unidos a la cadena principal del polímero mientras que su resistencia a la disolución proviene de las reticulaciones químicas o físicas entre las cadenas de polímero. Los hidrogeles tienen un gran interés gracias a su uso como sistemas de liberación de fármacos⁴⁴.

La síntesis de hidrogeles no se ve favorecida por la reacción exotérmica de polimerización, porque induce a una separación de fases de las cadenas. Sin embargo, Washington y Steinbock en (2001) reportaron la primera síntesis frontal de hidrogeles a altas concentraciones de monómero e iniciador, observaron que gracias a la velocidad de la síntesis se presentó muy buena homogeneidad en el hidrogel comparándolo con el que obtuvieron con el método convencional³.

Los hidrogeles también han despertado gran interés científico en aplicaciones biomédicas, debido a que presentan características favorables para utilizarlos como vehículos para la liberación controlada y selectiva de fármacos en el organismo: poseen una estructura tridimensional que permite almacenar moléculas pequeña, pueden ser biocompatibles debido al gran contenido de agua que poseen en su estructura, reduciendo de esta forma la irritación producida por fricción de los tejidos con los que entran en contacto, así como también disminuyendo la desnaturalización de proteínas. La propiedad más importante que tienen los hidrogeles es el índice de hinchamiento, el cual es una medida de la cantidad de fluido que puede absorber el hidrogel en su interior. En numerosos estudios se ha demostrado que al variar la composición inicial y la densidad de entrecruzamiento de un hidrogel, se afecta su índice de hinchamiento. Al incrementar el contenido de incorporación del monómero hidrófilo en la reacción de copolimerización, éste aporta una mayor cantidad de grupos afines a las moléculas de agua, favoreciendo así la interacción del hidrogel con las soluciones acuosas. Sin embargo, si se incrementa la proporción de un monómero hidrófobo, este comportamiento se invierte. Esto se debe a que se favorece el aumento de las interacciones entre las cadenas de polímeros, disminuyendo en consecuencia las interacciones de la cadena con las moléculas de agua. La cantidad de fluido absorbido en estado de equilibrio es un balance entre las fuerzas osmóticas originadas por el agua al

entrar en la red macromolecular y las fuerzas cohesivas ejercidas por las cadenas macromoleculares que se oponen a esa expansión.³⁶.

A pesar de estas propiedades ventajosas, los hidrogeles también tienen varias limitaciones. La baja resistencia mecánica de éstos limita su uso en aplicaciones de soporte de carga y puede provocar la disolución prematura o el flujo del hidrogel desde un sitio local específico. La facilidad de aplicación también puede ser problemática; aunque algunos hidrogeles son suficientemente deformables para ser inyectables, muchos no lo son. Cada uno de estos problemas restringe significativamente el uso práctico de las terapias de administración de fármacos basadas en hidrogel en la clínica. El alto contenido de agua de la mayoría de los hidrogeles generalmente produce una liberación relativamente rápida de medicamentos de la matriz de gel durante el período de horas o días⁴⁷. En respuesta a esto, se han explorado una serie de estrategias para reducir la tasa de liberación del fármaco de los hidrogeles. Estas pueden clasificarse según si aumentan las interacciones entre el fármaco y la matriz de hidrogel y/o aumentan la barrera difusiva para la liberación del fármaco desde el hidrogel ⁴⁶.

Existen varios tipos de Hidrogeles en función de su síntesis y algunas aplicaciones, dependiendo de su estructura química y los componentes utilizados para la síntesis de los hidrogeles, estos se pueden clasificar en los siguientes tipos:

- Hidrogeles copolímeros: Los hidrogeles además del agente entrecruzante están formados por dos o más monómeros que pueden polimerizarse formando cadenas de composición aleatoria o formando bloques (dependiendo de la reactividad de los monómeros y demás condiciones de reacción). Este tipo de hidrogeles puede sintetizarse cuando se desea incorporar o mejorar en el material resultante una propiedad específica de uno de los monómeros, como por ejemplo el carácter hidrófilo y su sensibilidad al pH, entre otros ⁵⁴.
- Hidrogeles de redes semi-interpenetradas: Los hidrogeles de redes semi-IPN se forman mediante la polimerización y reticulación de un monómero en presencia de un polímero ya formado; de esta manera el polímero queda ocluido en la red tridimensional del hidrogel. Es una de las estrategias que se ha diseñado para mejorar las propiedades mecánicas de los hidrogeles, así como también para

incorporar las propiedades del polímero en el material final. Comúnmente se emplean para su obtención biopolímeros como por ejemplo el quitosano ³⁶.

- Hidrogeles de doble red: Los geles de doble red se componen de dos redes interpenetradas, como se muestra en la Figura 1.8, que lo hacen suave pero resistente, por lo que se espera un mejor rendimiento en las propiedades mecánicas. Estos geles blandos y húmedos con alta resistencia mecánica, baja fricción superficial, y altas propiedades de resistencia al deterioro son buenos candidatos como sustitutos de tejidos que soportan carga, y han sido sintetizados de poli(ácido 2- acrilamida-2-metil-1-propansulfónico) (PAMPS) (primera red) y poliacrilamida (PAAm) (segunda red). Estos hidrogeles presentan propiedades mecánicas superiores a los convencionales, son obtenidos mediante una síntesis de dos etapas donde la segunda red se forma en presencia de la primera, pueden aplicarse como prótesis de partes blandas como cartílagos ³⁶.
- Hidrogeles híbridos: A este grupo pertenecen los hidrogeles que presentan además de la fase orgánica constituida por las cadenas de polímeros entrecruzadas, una fase inorgánica con la que puede interaccionar físicamente (ejemplo: enlaces de hidrogeno) o químicamente (en este caso originando una nueva estructura). Existen varias formas para su síntesis, la más reportada consiste en una polimerización por adición donde se utiliza como media una suspensión acuosa de la fase inorgánica. Este tipo de hidrogel presenta propiedades superiores en comparación con el hidrogel convencional ³⁶.

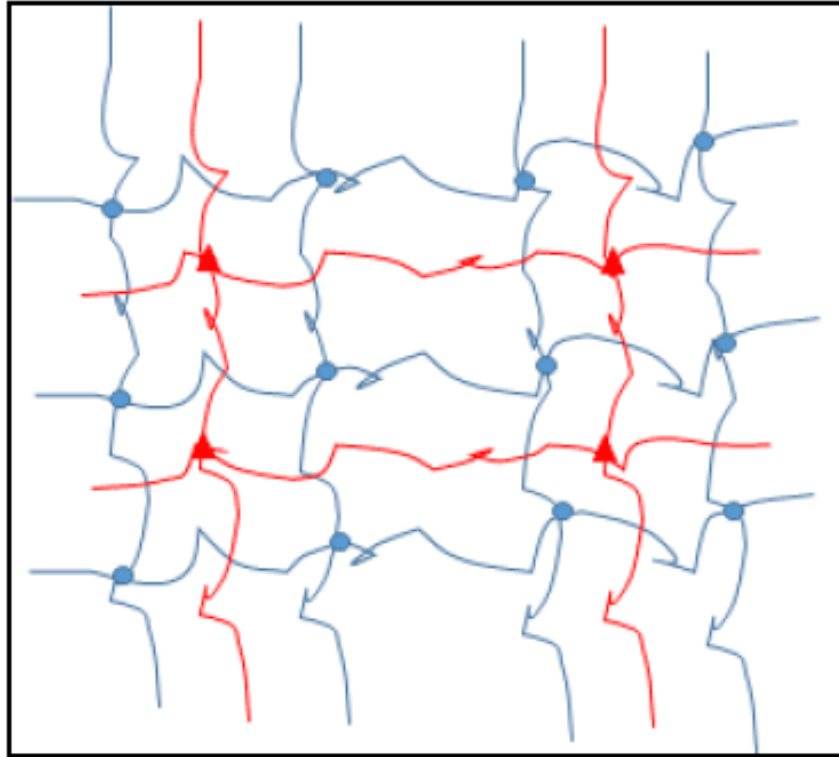


Figura 1.8 Estructura de una red polimérica de doble red, red azul más entrecruzada que la red roja.

Los hidrogeles son materiales con gran versatilidad que permite aplicarlos en una variedad de campos, incluyendo el ambiental donde se utilizan en el tratamiento de cuerpos acuosos y efluentes industriales contaminados para la remoción de iones de metales tóxicos, o en la recuperación selectiva de metales valiosos en forma iónica, en la Figura 1.9 se muestran algunos ejemplos ³⁶.

Entre las propiedades que caracterizan a los geles hidratados o hidrogeles está su consistencia blanda y flexible, la cual conserva aunque estos materiales sean insolubles en los medios acuosos.

<i>Hidrogel</i>	<i>Aplicaciones</i>
Poli(N-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico)	Remoción de Cu^{2+}
Poli (N-vinil-2-pirridona-co-ácido itacónico)	Remoción de Cu^{2+} y Pb^{2+}
Poli(acrilamida-co-ácido acrílico)	Remoción de Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}
Poli(acrilamida-co-ácido maleico)	Remoción de Cu^{2+}
Poli(N-(hidroximetil)metacrilamida-1-allyl-2 tiourea)	Recuperación selectiva de Pt^{2+} y Pd^{2+}
Poli(N-(hidroximetil)metacrilamida-1-allyl-2 tiourea)	Pre concentración de Au^{2+}
Copolímeros de Poliacrilamida y semi-IPN de Poliacrilamida con biopolímeros (quitosano y polihidroxialcanoatos)	Remoción de Cu^{2+} y Ni^{2+}
Tipo terpolímero	Liberación controlada por temperatura del fármaco antitumoral Paclitaxel
Basado en quitosano	Liberación de insulina en el organismo
Poli(acrilamida-co-ácido itacónico)	Hidrogeles cargados con antibiótico (Tigeciclina)
Tipo copolímero	Liberación controlada por el pH de vitamina B12 y Rodamina
Tipo híbrido	Crecimiento celular e ingeniería de tejidos

Figura 1.9 Ejemplos de hidrogeles aplicados en el campo ambiental y biomédico.

Estas características cobran importancia en el área biomédica porque tienen paralelismo estructural con los tejidos vivos, debido a su alto contenido de agua y baja tensión interfacial con los fluidos biológicos. Por otra parte, se han reportado numerosos trabajos donde se especifica como varía la respuesta de estos materiales en función del medio que los rodea. Todo ello ha incrementado el interés sobre la aplicación de los hidrogeles en áreas ligadas a la medicina; así el estudio de geles con propiedades permeables, biodegradables y biocompatibles, es actualmente uno de los temas de investigación con mayor interés. Cabe destacar, que se requiere que el material que compone el hidrogel

tenga una buena compatibilidad frente a los fluidos con los que esté en contacto ya que la implantación de un gel puede conducir a la generación de respuestas del organismo, propias de los mecanismos de defensa habituales. Por ello, los materiales utilizados en aplicaciones biomédicas deben ser diseñados para mantener sus propiedades en el período de tiempo de uso, siendo necesario valorar exhaustivamente todo tipo de interacciones con la introducción de sustancias extrañas en el organismo. En este sentido se ha reportado que la poliacrilamida es atóxica, no carcinógena, no alergénica, no mutagénica y resistente a la degradación enzimática y microbiológica³⁴. En la Figura 1.10 se muestra la representación esquemática del hidrogel de poliacrilamida.

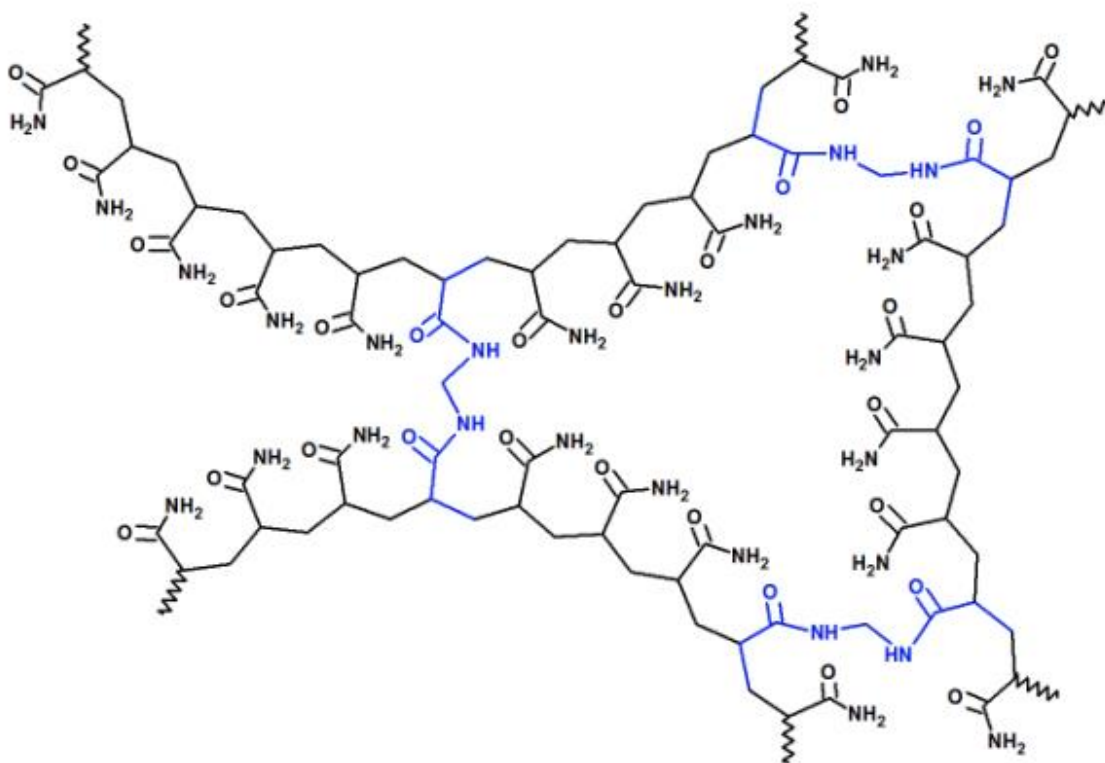


Figura 1.10 Representación esquemática del hidrogel de poliacrilamida

1.4.2.2 Redes interpenetradas

Las redes poliméricas interpenetradas son una combinación de dos o más polímeros que están, al menos parcialmente, entrelazadas en una escala molecular, pero no presentan uniones covalentes entre sí como se muestra en la Figura 1.11.

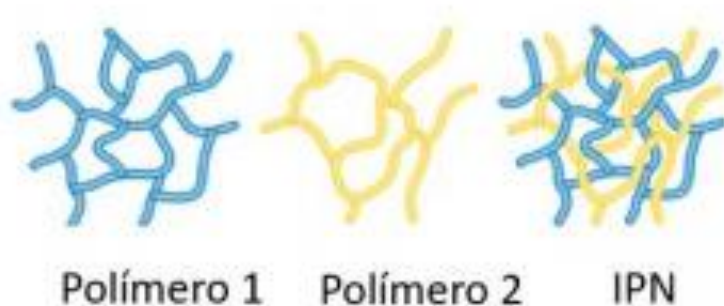


Figura 1.11 Esquema de la unión de dos polímeros para la formación de una red interpenetrada.

Esto se realiza con el fin de formar, en la mayoría de los casos, un material que combine las propiedades más relevantes de cada polímero ⁴⁸.

Las redes interpenetradas se han sintetizado con la intención de obtener propiedades tales como la resistencia a la tracción, mayor fuerza de impacto y resistencia térmica⁴⁹.

Cuando dos o más polímeros son sintetizados o entrecruzados entre sí en forma de una red reciben el nombre de redes poliméricas interpenetradas. Estas redes poseen características tales como que una red interpenetrada se hincha en presencia de un solvente, pero no es capaz de disolverse.

La síntesis de las redes interpenetradas es un gran reto ya que presentan una separación de fases antes de que se logren entrecruzar. Pojman y colaboradores utilizaron el método de polimerización frontal, observaron que la rápida polimerización en una zona localizada mejoró la red interpenetrada logrando que los polímeros se entrecruzaran antes de presentarse la separación de fases ¹⁹.

1.5 Mecanismo y cinética de la reacción

1.5.1 Iniciación

Durante la etapa de iniciación, los radicales libres se introducen al sistema para iniciar la reacción. Existen muchas formas de realizar esto, pero el método más común involucra el uso de un componente térmicamente inestable llamado iniciador el cual se descompone formando dos radicales libres a la temperatura de reacción de la mezcla, así como se muestra en la ecuación 1.1 ¹:



El iniciador I se descompone produciendo dos radicales R·. La constante específica para esta reacción a una temperatura particular es k_d.

La reacción de iniciación empieza cuando un radical R se añade al monómero, tal como en la ecuación 1.2.



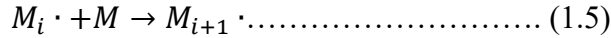
Donde M es el monómero y M₁· es el radical del monómero. Sólo hay un monómero en este radical. La constante para la reacción es k_i ⁵³.

1.5.2 Propagación

Es la etapa en la que las cadenas son formadas. El sitio del centro reactivo cambia de posición por número de centros activos no cambia. Para casi todas las polimerizaciones por radicales libres hay dos reacciones principales de preparación adición y recibir transferencia de átomo¹.

Reacciones de adición. La adición sucesiva de monómero después de la etapa de iniciación de la reacción se puede representar como las ecuaciones 1.3, 1.4 y 1.5:



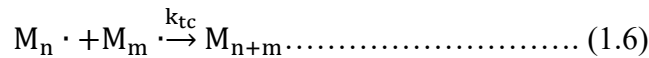


Donde M_i representa el radical $R-(M)-_{i-1} M \cdot$. Cada reacción en secuencia involucra la adición de una molécula de monómero al radical del monómero y cada 1 asignado a una constante k_p .

Reacción de transferencia de átomos. Los radicales sufren otras reacciones como la reacción de transferencia de un número las reacciones de abstracción de autónomos usualmente involucran transferencia de un átomo de hidrógeno o de halógeno ¹.

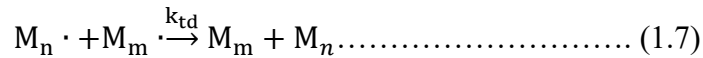
1.5.3 Terminación

La adición de un número es terminada por la mutua en violación de los radicales tal terminación puede ocurrir si los radicales se combinan formando un enlace. Este proceso es llamado terminación por combinación y se representa con la ecuación 1.6 ¹:



Donde k_{tc} es la constante correspondiente.

Alternativamente los 2 radicales pueden formar 2 nuevas moléculas por una reacción de desproporción en la cual un átomo de hidrógeno es transferido, tal como se ve en la ecuación 1.7 ¹:



Donde k_{td} es la constante de desproporción.

La etapa de terminación mostrada en la ecuación 1.8 puede ocurrir también por una mezcla de desproporción y combinación ¹:



Las velocidades de los tres pasos pueden escribirse en términos de concentraciones de las especies involucradas en las constantes de velocidad. En la Figura 1.12 se muestra el mecanismo de reacción de la red poliacrilamida-quitano.

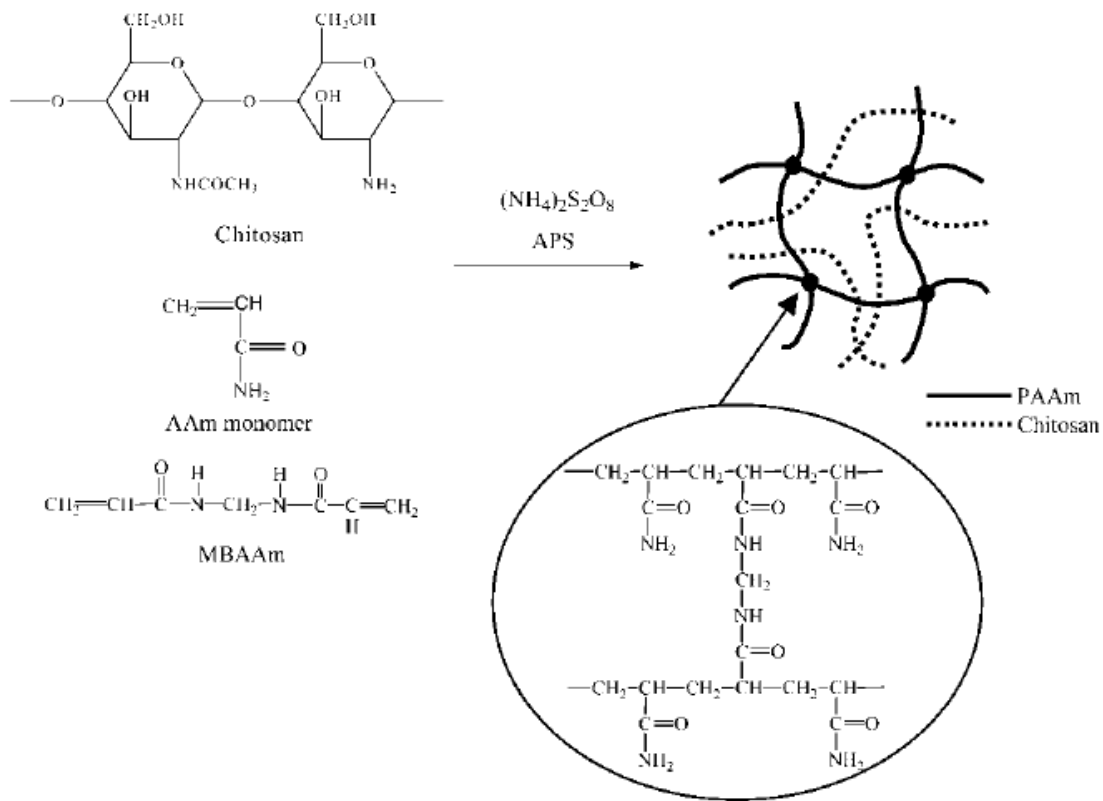


Figura 1.12 Síntesis de la red semi interpenetrada poliacrilamida-quitosano.

CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el método de reacción de polimerización frontal utilizado en la obtención de las redes semi interpenetradas de poliacrilamida-quitosano, así como las técnicas de caracterización que se utilizaron para evaluar los productos.

2.1 Equipo utilizado en la experimentación

- Pistola medidora de temperatura infrarrojo
- Cautín de acero inoxidable
- Tubos de ensaye y cajas Petri
- Plancha con agitación
- Soporte universal
- Pinzas para soporte
- Balanza analítica
- Vasos de precipitado
- Cronómetro digital

2.4 Reactivos

- Acrilamida, pureza $\geq 98\%$, Sigma Aldrich
- Hojuelas de quitosano desacetilado, Sigma Aldrich
- N,N'-metilenbisacrilamida, grado reticulante, Sigma Aldrich
- Persulfato de Amonio, grado reactivo $\geq 98\%$, Sigma Aldrich

2.5 Reacciones de polimerización frontal (método)

Hablando de las técnicas principales de polimerización la polimerización frontal es un método que cumple el principio de la polimerización por radicales libres.

La obtención de un polímero mediante esta técnica ocurre gracias a la formación del frente de reacción el cual ocurre debido a que se origina una reacción exotérmica provocando una onda de calor que se propaga a través de la solución de monómero e iniciador, esto sucede cuando una fuente de calor es puesta en contacto con la superficie de la mezcla reactante, el frente de polimerización se auto propaga a lo largo de toda la mezcla dando como resultado el polímero.

En general el procedimiento de esta técnica consiste en la aplicación externa de una fuente de calor a la superficie polimérica para propiciar un frente de reacción, hasta obtener un producto polimérico.

Se prepararon soluciones acuosas de acrilamida al 5% con 1% de entrecruzante metilénbisacrilamida respecto al peso de la acrilamida, y soluciones de quitosano al 1% m/v en ácido acético al 1% m/v.

Las reacciones se llevaron a cabo en tubos de ensaye de 20 x 150 mm. Se prepararon mezclas de monómero e iniciador. Las concentraciones de las mezclas reactantes variaron con relación al monómero de acrilamida y al polímero natural, el quitosano, las relaciones fueron 1:4, 1:6, 1:8, utilizando como iniciador persulfato de amonio (APS) al 1% en relación con la cantidad de monómero de acrilamida.

Las mezclas de monómero - polímero natural se agitaron por 12 h, posteriormente el iniciador se añadió y se agitó la mezcla por una hora para iniciar la reacción.

Se posicionó un tubo de ensaye con la mezcla de monómero – polímero natural – iniciador en un soporte universal, la fuente de calor se colocó de forma vertical con el tubo de ensaye y una vez que ésta alcanzó una temperatura constante de 200 °C se procedió a ponerla en contacto con la superficie del medio reactante durante unos segundos hasta que se hizo evidente el inicio del frente de propagación. Se observó y se registró el tiempo transcurrido desde el inicio del frente hasta la total transformación del medio reactante en el producto polimérico.

Este procedimiento se repitió con todas las mezclas a las diferentes concentraciones por este método de polimerización frontal.

Las muestras fueron etiquetadas y tratadas para su evaluación mediante pruebas de caracterización de polímeros.

En la Figura 2.1 y 2.2 se observa a la mezcla de los reactivos quitosano-acrilamida convertirse en la red semi interpenetrada quitosano-poliacrilamida por el método de polimerización frontal.

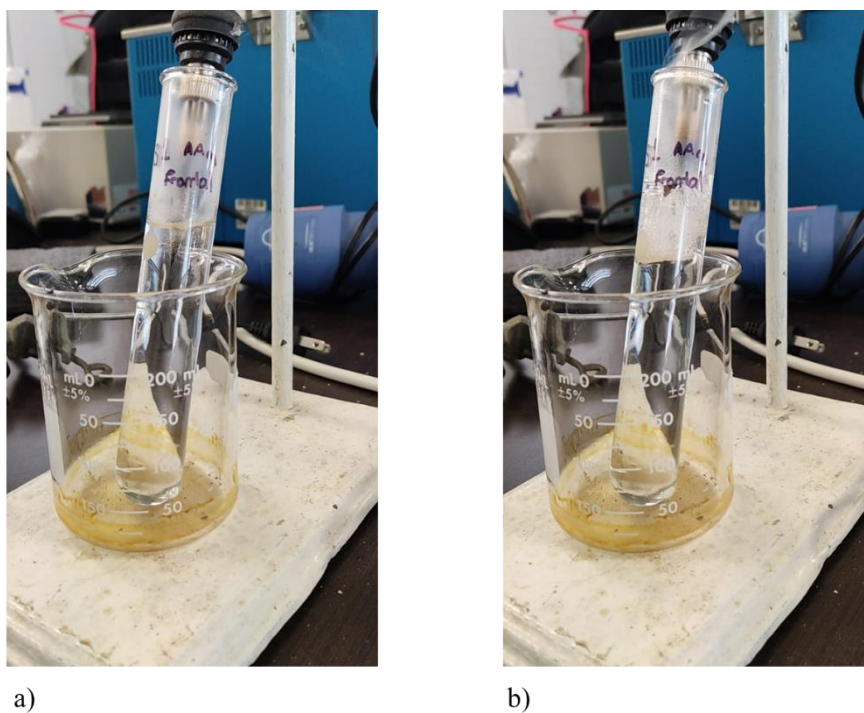
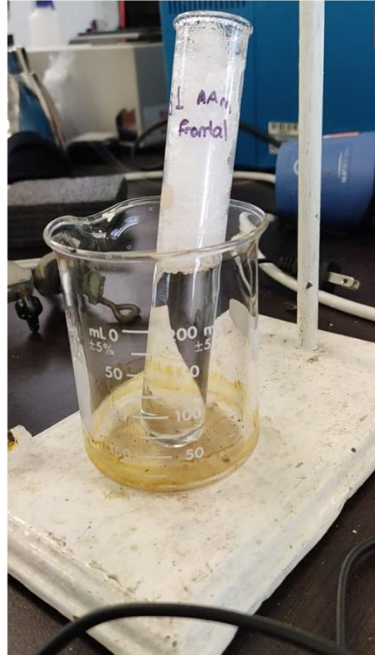
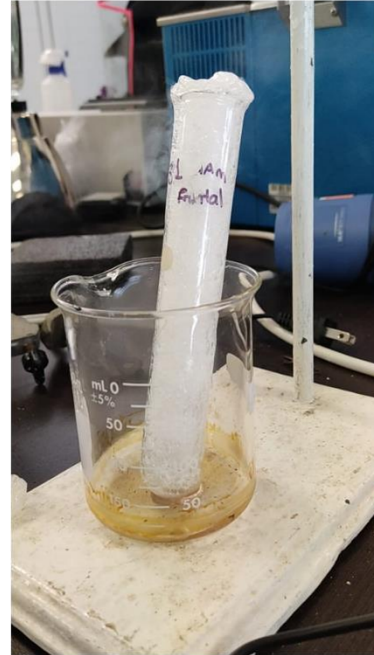


Figura 2.1 Representación visual de la reacción de polimerización frontal quitosano-poliacrilamida, a) la muestra entra en contacto con la fuente de ignición, b) empieza a formarse el frente de polimerización.



c)



d)

Figura 2.2 Representación visual de la reacción de polimerización frontal quitosano-poliacrilamida, c) se observa el avance del frente a lo largo del tubo de ensaye, d) se observa la transformación total de la mezcla a polímero.

2.5.1 Polimerización frontal acrilamida – quitosano

Para cada uno de los dos métodos de polimerización inicialmente se hizo reaccionar un blanco de acrilamida y 3 reacciones más de la mezcla a las diferentes concentraciones que se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Relación de las concentraciones de las mezclas acrilamida – quitosano.

Blanco acrilamida (%)	Relación de concentraciones acrilamida-quitosano	APS (1% AAm)	N'N', metilendisacrilamida (1% AAm)
100	1:4		
	1:6		
	1:8		

Se prepararon soluciones de acrilamida y de quitosano de 40 ml siguiendo las concentraciones para cada prueba. El iniciador persulfato de amonio y el entrecruzante N'N', metilenbisacrilamida se añadieron al 1% peso respecto al monómero de acrilamida.

2.6 Método de polimerización convencional

Al igual que por el método de polimerización frontal se hicieron reaccionar soluciones de monómero de acrilamida – quitosano – iniciador a diferentes concentraciones, 1:4, 1:6, 1:8.

Las mezclas de acrilamida – quitosano se agitaron durante 12 horas, posteriormente se añadió la cantidad correspondiente de iniciador APS y en este punto es donde varía un método del otro, en este caso seguido de la adición del iniciador la mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente y esperó a que ocurriera la reacción ²⁶.

Las muestras se sacaron del tubo de ensaye con mucho cuidado con ayuda de una espátula, como la muestra al polimerizar toma la forma del tubo de ensaye es fácil cortarla en discos, éstas se dejaron reposar a temperatura ambiente por unas horas o hasta que el material se enfriara. Una vez reposadas las muestras en forma de discos se sumergieron en agua destilada, al paso de un día se midió el pH del agua donde las muestras estaban sumergidas, se tomó nota y se cambió el agua hasta que se obtuvo un valor de pH neutro del agua, posteriormente las muestras se prepararon para su caracterización.

Estos pasos se realizaron para los dos métodos de polimerización utilizados en este proyecto de investigación.

Después de los lavados de las muestras estas se prepararon para las pruebas de caracterización a las que fueron sometidas, las muestras se pusieron a secar en la estufa durante 7 días a 40 °C, después de esto una parte de ellas se usaron directamente para la prueba de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) así como para la técnica de microscopía óptica. La otra parte de las muestras se llevó a pesar para realizar las pruebas de hinchamiento, ya que es necesario tener el dato del peso en seco y después el peso del material hinchado para obtener el valor del grado de hinchamiento del producto. De igual manera las muestras hinchadas se utilizaron para realizar la prueba de microscopia óptica y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Por otro lado, otra parte de las muestras

después del lavado se dejaron secar a temperatura ambiente y se pesaron hasta que el peso fue constante, estas muestras se conocen como xerogel, y se analizaron por microscopía óptica.

2.6.1 Polimerización convencional acrilamida – quitosano

Para las polimerizaciones convencionales se utilizaron las mismas concentraciones que para el método frontal, estas se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Relación de las concentraciones de las mezclas acrilamida – quitosano método convencional.

Blanco acrilamida (%)	Relación de concentraciones acrilamida – quitosano
100	1:4
	1:6
	1:8

Las mezclas de igual manera se prepararon de 40 ml, respetando las relaciones de concentración. El iniciador y el agente entrecruzante se añadieron en relación con el monómero al 1% peso.

En el capítulo III se estará utilizando nomenclatura para nombrar las muestras como S1, S2, S3, S5, S5, S6, S7 y S8, a continuación, en la tabla 2.3 se muestra la identificación de cada una de estas muestras.

Tabla 2.3 Relación de las concentraciones de las mezclas acrilamida – quitosano método convencional.

Muestra	Concentración quitosano-acrilamida	Tipo de polimerización
S1	BLANCO	Frontal
S2	BLANCO	Convencional
S3	1:8	Frontal
S4	1:8	Convencional
S5	1:6	Frontal
S6	1:6	Convencional
S7	1:4	Frontal
S8	1:4	Convencional

2.7 Espectroscopía infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR)

La FTIR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). O sea que, una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en el caso en que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional²².

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada comúnmente para estudiar y verificar la incorporación de monómeros a la estructura de hidrogeles, la misma permite observar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada monómero. En la rama ambiental donde los hidrogeles son aplicados en el tratamiento de muestras acuosas con el fin de remover contaminantes como los iones de metales pesados, colorantes, aniones, etc. La FTIR brinda la oportunidad de estudiar las interacciones que ocurren entre los contaminantes y la matriz reticulada²¹.

La espectroscopia IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio²².

Los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo, Tabla 2.4²².

Tabla 2.4 Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo

Infrarrojo	<i>cm</i> -1
Lejano	10 – 650
Medio	650 – 4000
Proximo	4000 - 12500

Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la IR ²².

Una vez obtenidas las redes poliacrilamida-quitosano a sus diferentes concentraciones fueron lavadas exhaustivamente con agua bidestilada hasta llegar a un pH neutro. Seguido del lavado las muestras se secaron durante 7 días a 40 °C en una estufa.

El estudio de FTIR de las redes semi interpenetradas se llevó a cabo en un equipo Spectrum 100 de Perkin Elmer como el que se muestra en la Figura 2.3, en un rango de 4000 a 600 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} , en 24 barridos, 4 muestras por el método de polimerización frontal y 4 muestras por el método convencional. En los resultados se muestran los diagramas con las bandas obtenidas para los compuestos de poliacrilamida – quitosano.

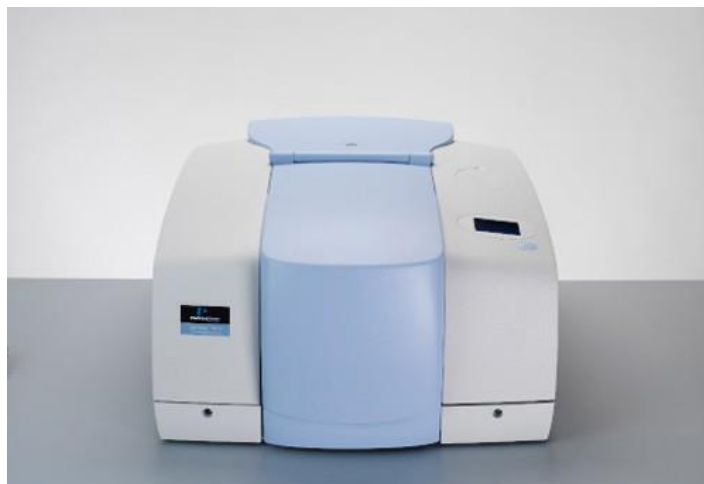


Figura 2.3 Espectrofotómetro Spectrum 100 spectrometer de Perkin Elmer

2.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC (en inglés), es una técnica para el análisis térmico que evalúa el efecto de la temperatura sobre la variación de la capacidad calorífica (C_p) de un material. Se toma una muestra de una masa conocida y se la somete a un flujo de calor o frío que puede variar desde temperaturas subambiente para luego analizar los cambios que se producen en su capacidad calorífica a medida que se modifica el flujo de calor. Esto permite detectar transiciones como puntos de fusión, transiciones vítreas, cambios de fase y curado. Por su flexibilidad, y dado que la mayoría de los materiales presentan algún tipo de transición, la técnica DSC se emplea en muchas industrias para aplicaciones farmacéuticas, poliméricas, alimenticias, papelera, imprenta, manufactura, agricultura, semiconductores y electrónica²³.

El mayor beneficio de DSC es la facilidad y rapidez para detectar la transición de los materiales. Para el análisis de cualquier tipo de material polimérico, la transición vítrea resulta importante para entender dicho material. En cristales líquidos, metales, productos farmacéuticos y materiales orgánicos puros se pueden observar cambios de fase o polimórficos y estudiar el grado de pureza. Para el procesamiento o destilación de materiales, conocer su capacidad calorífica y los cambios en el contenido de calor (denominado entalpía) del material resulta útil para calcular la eficiencia de los procesos.

Por estas razones, la DSC es la técnica más común para el análisis térmico y se la emplea en muchos laboratorios de análisis, control de procesos, aseguramiento de calidad e investigación y desarrollo ²³.

Este análisis se llevó a cabo en 8 muestras hinchadas, se pesaron 11 mg aproximadamente de cada muestra y se corrieron en un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC 8500 de Perkin Elmer como el de la Figura 2.4. Los termogramas se obtuvieron de -30 a 30 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo 60 ml/min de nitrógeno fluyendo, esto para conocer la temperatura de transición vítrea (T_g) de la red semi interpenetrada formada de poli(acrilamida – quitosano) a diferentes composiciones 1:8, 1:6, 1:4 respectivamente para cada compuesto. Los termogramas obtenidos se muestran en la sección de resultados.



Figura 2.4 Calorímetro Diferencial de Barrido DSC 8000 de Perkin Elmer

2.9 Microscopía óptica

La microscopía óptica es la técnica más empleada para dilucidar la estructura de los materiales poliméricos. Existen dos técnicas principales, los métodos basados en la transmisión de luz a través de la muestra, y los que utilizan la reflexión, que se emplean, fundamentalmente para el estudio de superficies. Dentro de estos métodos de operación, existe una gran variedad de procedimientos que se utilizan, según sea el problema concreto que se quiera estudiar. En el caso de estudios con luz reflejada, en los cuales se estudia la

superficie del material no suelen realizarse tratamientos. Sin embargo, en los métodos en los cuales se emplea luz transmitida, es necesario obtener una sección muy fina de la muestra.

Cuando se utiliza luz transmitida, la técnica puede estar basada en: luz natural, luz polarizada, interferencia, campo oscuro, métodos de contraste, luz ultravioleta, y fluorescencia. Mientras que con luz reflejada sólo pueden emplearse luz natural, luz polarizada, interferencia y fluorescencia.

La absorción de luz por parte de un polímero puro es prácticamente despreciable en la región visible del espectro electromagnético, por lo que la observación directa con el microscopio óptico se reduce al estudio de sistema que contienen aditivos, tales como estabilizadores, pigmentos o partículas de refuerzo, determinándose el tamaño y su distribución dentro de la masa del material.

Para observar la propia estructura del polímero, se requieren técnicas especiales, como las de contraste o las llamadas técnicas de campo oscuro. La técnica de luz polarizada es aplicada al estudio de la textura cristalina de polímeros, y se basa en la anisotropía de la muestra²⁴.

Las muestras se analizaron en un microscopio óptico marca Axio ZEISS A1 como el que se muestra en la Figura 2.5, con luz polarizada a 10 aumentos, se evaluaron 24 muestras, hinchadas secas y en estado xerogel. Las micrografías obtenidas se muestran en la sección de resultados.



Figura 2.5 Microscopio óptico marca Axio ZEISS A1

2.10 Mediciones de hinchamiento.

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 del polímero.

Las fuerzas que contribuyen al hinchamiento de los polímeros entrecruzados son la energía libre de mezcla y la respuesta elástica del entrecruzamiento, aunque también existen polímeros que presentan en su estructura unidades ionizables. Así, cuando un polímero de estas características se introduce en un medio acuoso, las unidades iónicas se disocian y crean una densidad de carga a lo largo de las cadenas y una elevada densidad de iones en el gel. Este carácter iónico produce unas nuevas fuerzas que condicionan el hinchamiento.

Por un lado, la diferencia entre la concentración de iones entre el gel hinchado y la solución externa produce una presión osmótica, que sólo puede reducirse a través de la dilución de carga, es decir, por el hinchamiento del gel, y por otro, la densidad de carga neta entre las

cadenas genera repulsiones electrostáticas que tienden a expandir el gel, lo que contribuye al hinchamiento ²⁵.

Esta técnica se llevó a cabo en 8 muestras, 4 obtenidas por la polimerización convencional y otras 4 obtenidas por polimerización frontal, primero fueron lavadas hasta un pH neutro, se secaron y después fueron sumergidas en un medio acuoso hasta un peso constante.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se expondrán los resultados obtenidos de las cuatro pruebas de caracterización realizadas, espectroscopía infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía óptica, y mediciones de la hinchazón.

De igual manera los resultados serán discutidos y comparados entre ellos y con la literatura.

3.1 Espectroscopía Infrarroja por la Transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis se realizaron en un rango de 4000 a 600 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} en 24 barridos. Buscando encontrar los grupos funcionales de los componentes de las redes sintetizadas en las tablas 3.1 y 3.2 se muestran las señales de interés en este análisis para la poliacrilamida y el quitosano.

Tabla 3.1 Señales características de la poliacrilamida.

Poliacrilamida cm^{-1}	
3450	Vibraciones N-H asimétrico
3440	Vibraciones N-H simétrico
2800	Vibraciones de los enlaces C-H alifáticos
3000	
1640	Vibraciones grupo C=O
1425	Modos vibracionales del agrupamiento N-H
600	Flexión amplia fuera del plano N-H
700	

Tabla 3.2 Señales características del quitosano.

Quitosano cm^{-1}	
1655	Amida I
1580	Doblaje grupo N-H
1313	Amida III
1154	Vibraciones esqueleto

La Figura 3.1 muestra el espectro de la muestra blanco de la poliacrilamida por el método de polimerización frontal, donde pueden apreciarse seis grupos de bandas características: a 2900 y 2820 cm^{-1} una banda de mediana intensidad con dos picos del estiramiento tanto asimétrico como simétrico del CH_2 que se encuentran levemente desplazados a menor frecuencia debido a la reticulación de la red; y, en la región entre 3400-3200 cm^{-1} una banda amplia característica del estiramiento del enlace (N-H) en donde se encuentran solapadas las bandas de amina y amida secundarias que se observan generalmente a 3450 y 3440 cm^{-1} , respectivamente, y a 3350 y 3180 cm^{-1} , los picos característicos de la absorción de amida primaria. En cuanto a las bandas que aparecen a 1670 cm^{-1} , éstas se atribuyen a vibraciones del grupo $\text{C}=\text{O}$ en amidas primarias y una banda a 1565 cm^{-1} atribuida a los modos vibracionales del alargamiento N-H. Y una banda entre 500 cm^{-1} y 800 cm^{-1} que corresponde a la flexión amplia fuera del plano del N-H.

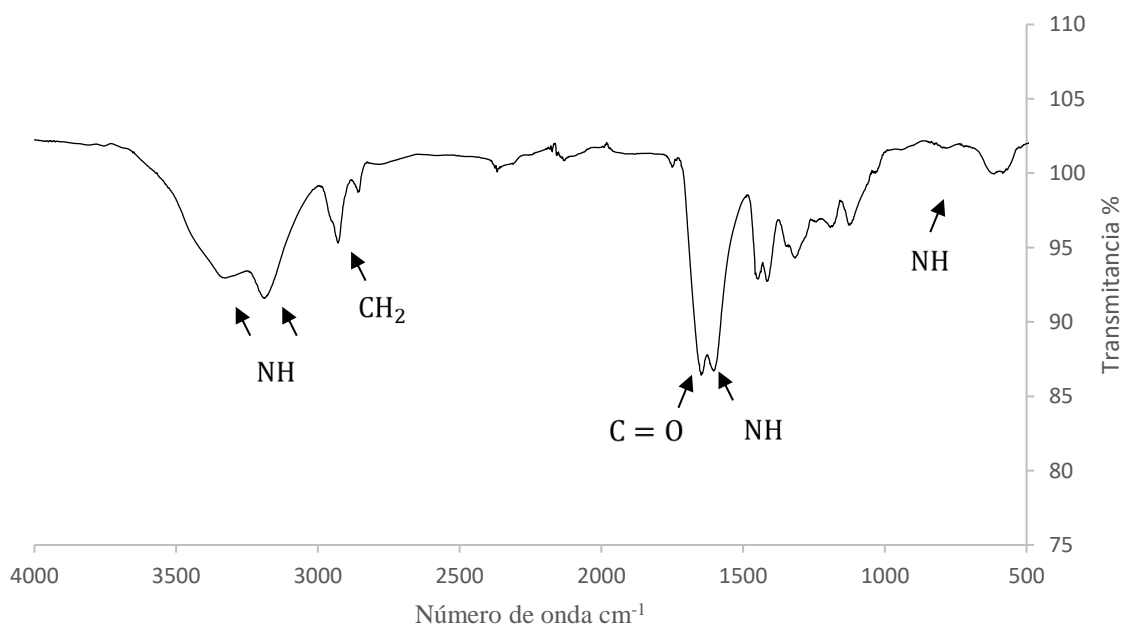


Figura 3.1 Espectro de infrarrojo blanco poliacrilamida, polimerización frontal (S1).

María Gabriela de Sousa y col. (2014) evaluaron el comportamiento de hidrogeles de poliacrilamida en fluido fisiológico simulado, Para identificar los grupos funcionales presentes en el hidrogel sintetizado y corroborar la polimerización, se realizó un análisis por espectroscopia IR. Así, pudo comprobarse la completa polimerización de la poliacrilamida, ya que pudo descartarse la presencia de monómero sin reaccionar en la región de 990 a 910 cm^{-1} donde hubo ausencia de bandas que demostraran la absorción de la flexión fuera del plano del doble enlace³⁴. Lo cual coincide en este estudio, ya que no existe presencia de monómero sin reaccionar en la región de 990 a 910 cm^{-1} . Las figuras están nombradas como S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 y S8, identificando los experimentos realizados por polimerización frontal y convencional con números impares y pares respectivamente, tal como se muestra en la Tabla 2.3 en la parte experimental. En la Figura 3.2 se muestra el espectro del blanco de poliacrilamida polimerizado por método convencional, se ve la señal obtenida correspondiente al grupo amida alrededor de 1640 cm^{-1} . Sin embargo, la banda es más débil que la obtenida en el espectro por el método frontal. La teoría indica que las bandas con mayor porcentaje de transmitancia poseen una mayor cantidad de enlaces de moléculas del polímero formado.

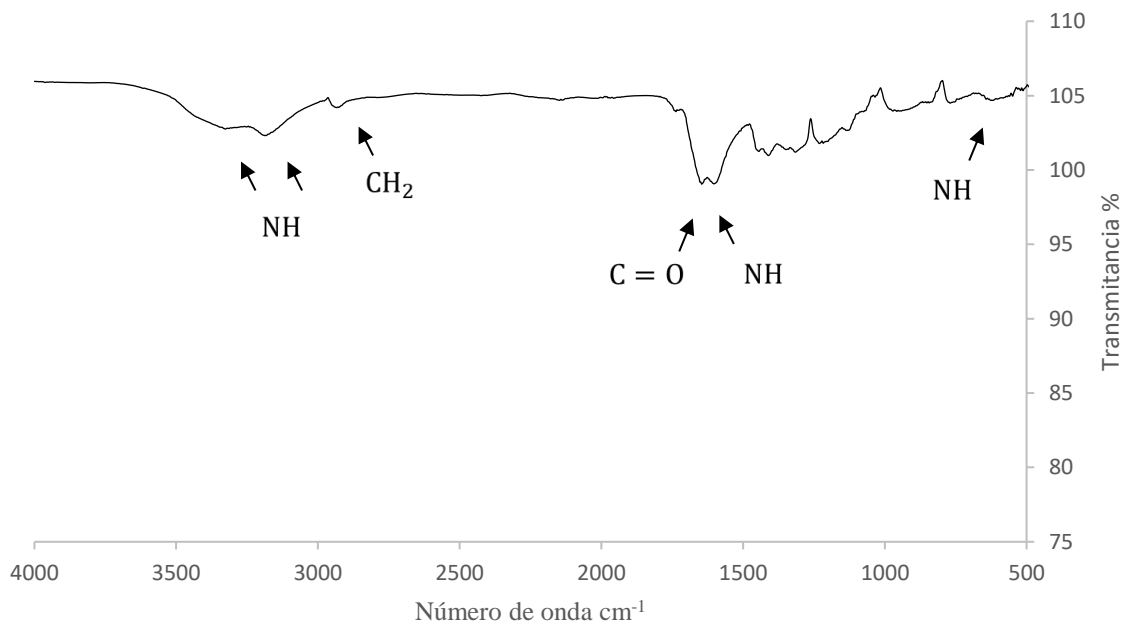


Figura 3.2 Espectro de infrarrojo blanco poliacrilamida, polimerización convencional (S2).

Que el tamaño de las bandas o picos sea menor que los de la Figura 3.1 indica que hubo una menor cantidad de formación de enlaces y se descarta la existencia de algún tipo de interacción no deseada ya que los números de onda coinciden con los de la Figura 3.1 ³⁴. Dionne I. Fortenberry y col. (2000) sintetizaron poliacrilamida vía polimerización frontal, obtuvieron espectros que muestran los picos de carbonilo fuertes en números de onda 1672 cm^{-1} y el pico de amida amplio en números de onda 3352 cm^{-1} ²⁹.

Comparando con los resultados obtenidos para el blanco de poliacrilamida se obtuvieron bandas a longitudes de onda similares a las reportadas en estudios anteriores.

En la figura 3.3 se muestra el espectro que comprende a los dos compuestos de la red polimérica, quitosano – poliacrilamida en concentración 1:8 por el método de polimerización frontal. Se observa la banda a 1640 cm^{-1} correspondiente al grupo de las amidas atribuidas a vibraciones del grupo C=O en amidas primarias. Así como la banda 1655 cm^{-1} correspondiente a la amida I del CHIT.

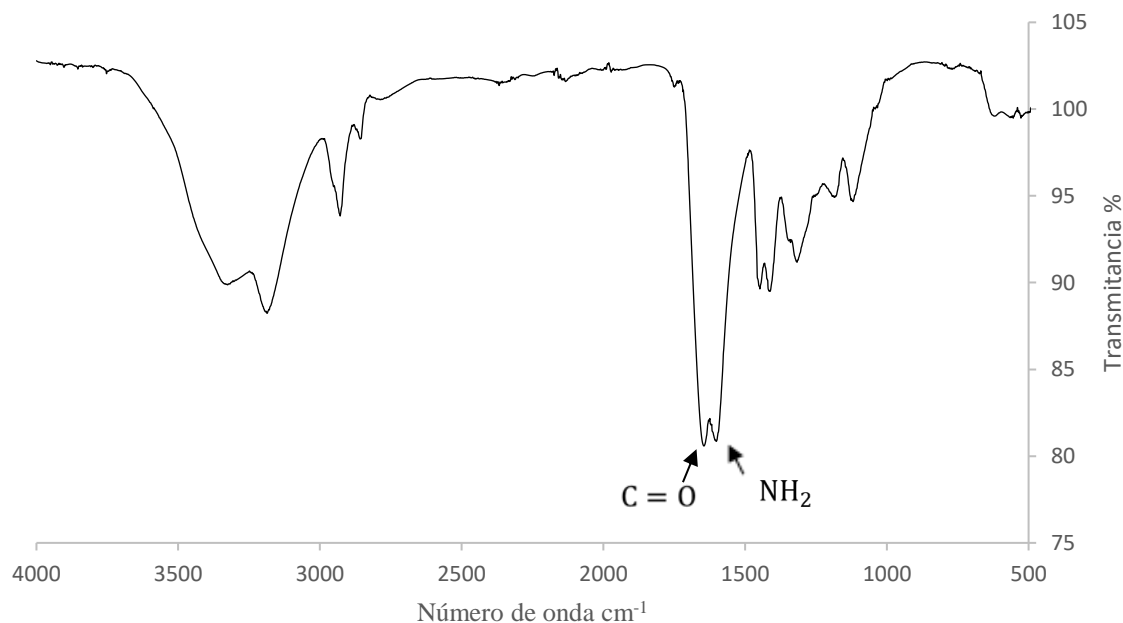


Figura 3.3 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización frontal (S3).

En la Figura 3.4 se muestra el espectro que comprende a los dos compuestos de la red polimérica, poliacrilamida y quitosano en concentración 1:8 por el método de polimerización convencional.

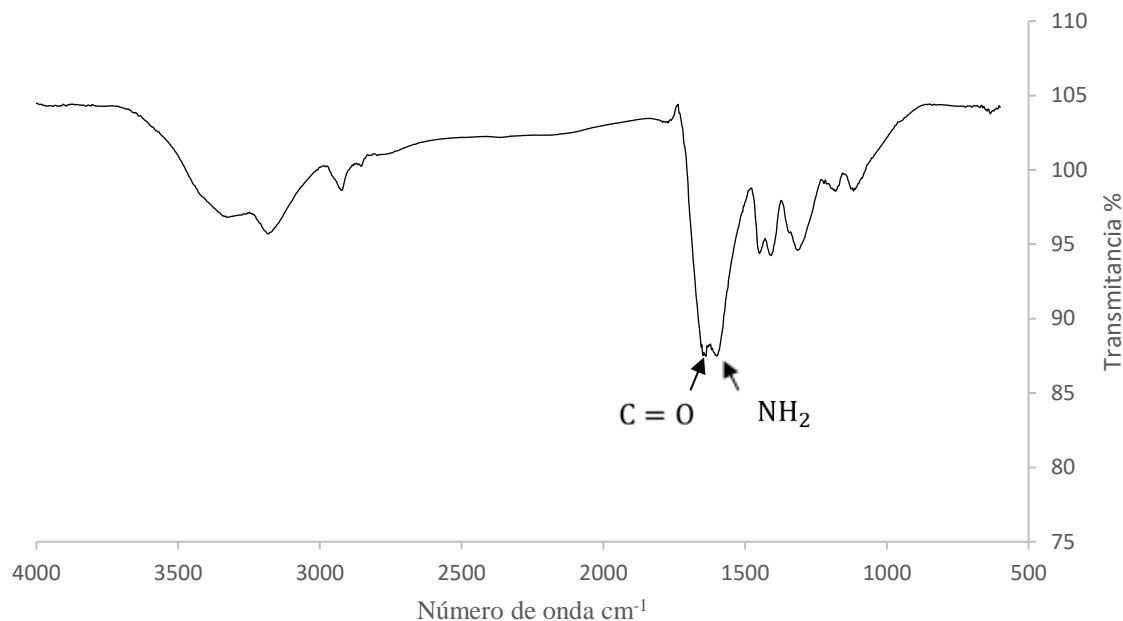


Figura 3.4 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización convencional (S4).

En este caso las bandas características de los grupos también están más amplias en el espectro obtenido por el método frontal que por el método convencional. Este comportamiento se atribuye a un menor crecimiento en las cadenas del polímero entre el método frontal y el método convencional.

El espectro de la Figura 3.5 representa a las señales obtenidas por el análisis de la muestra con concentración 1:6 por el método de polimerización frontal.

En este análisis se ve muy atenuada la banda correspondiente al grupo de las amidas de 1640 cm^{-1} . De igual manera presenta la señal característica del quitosano en los 1580 cm^{-1} indicador de la vibración tipo dobles o flexión del grupo NH.

Sangamesh G. y col. (2002) obtuvieron una banda que aparece a 3400 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento OH del grupo hidroxilo, y el pico a 1647

cm^{-1} corresponde a la deformación NH del quitosano. En los espectros del copolímero, un nuevo pico que apareció a 3200 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento NH enlazadas y la banda de flexión antisimétrica NH a 1659 cm^{-1} debido a las amidas primarias. Un pico de intensidad relativamente alta a 2919 cm^{-1} corresponde al estiramiento de CH alifático en el copolímero, lo que confirma adicionalmente la formación de la red de poli(acrilamida - quitosano) 31, estos datos concuerdan con los observados en la Figura 3.5.

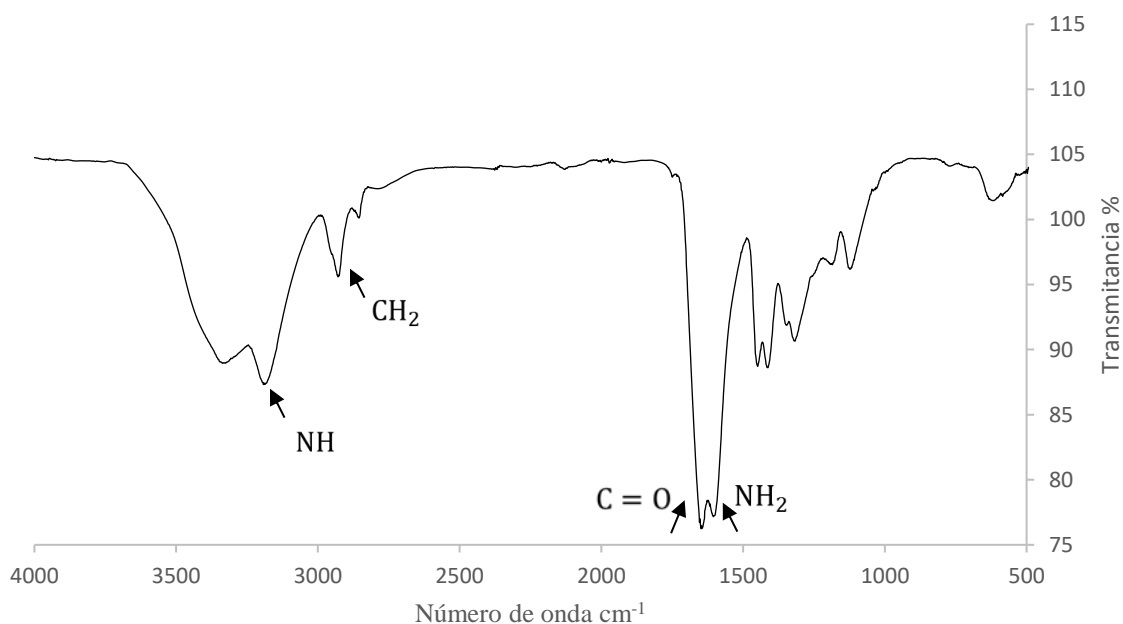


Figura 3.5 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización frontal (S5).

La Figura 3.6 muestra el espectro de la muestra con concentración 1:6 sintetizada por la vía convencional.

Muestra las bandas características, pero de menor intensidad en comparación con las que presenta el material obtenido por el método de polimerización frontal. Esto debido a la cantidad de enlaces formados, la repetición del mismo grupo funcional conduce a un pico más grande e intenso.

Para los últimos experimentos con concentración 1:8 que se muestra en la Figura 3.7 las bandas obtenidas en el análisis. Son más intensas que las que se muestran en la figura 3.8, sin embargo, en general por ambos métodos las señales resultaron un tanto débiles a esta concentración de quitosano-poliacrilamida. Este comportamiento se atribuye a la disminución del crecimiento de la cadena polimérica.

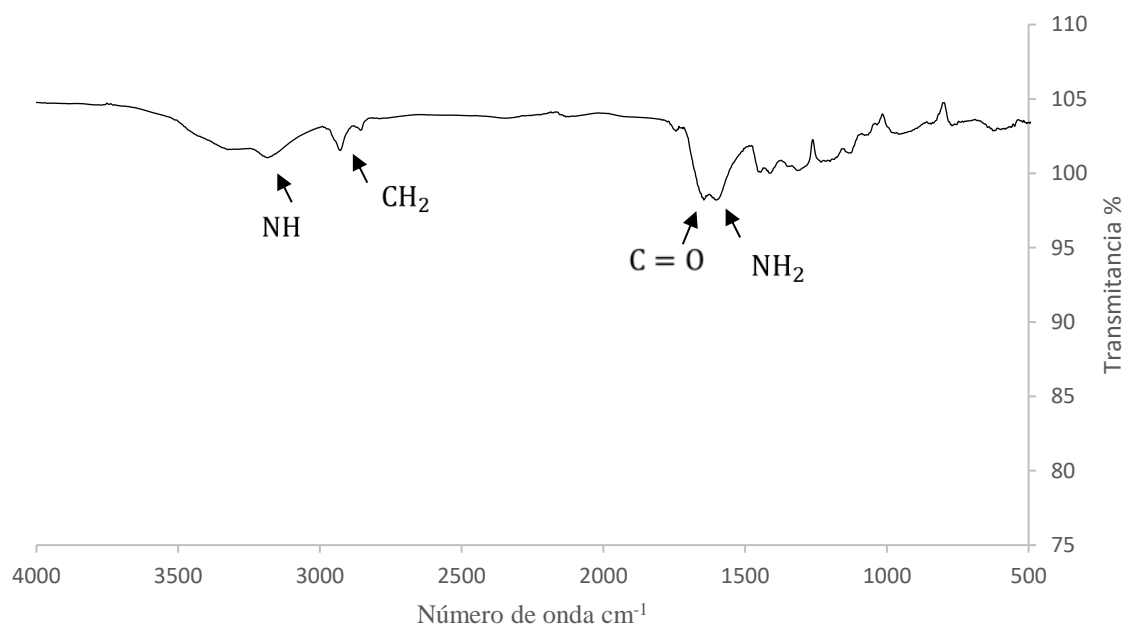


Figura 3.6 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización convencional (S6).

Como se comentaba la Figura 3.8 muestra un espectro un tanto débil para el experimento a la concentración 1:8 quitosano-poliacrilamida. Pero de igual manera las bandas de interés se pueden identificar.

Corroborando con M. Yazdani-Pedram y col. (2002) que estudiaron el efecto de las variables de reacción sobre el injerto de poliácridamida sobre quitosano, ellos observaron que la banda de absorción de amida-carbonilo de las cadenas injertadas aparece en 1649 cm^{-1} . Esta banda se ubica a 1670 cm^{-1} para el homopolímero de poliácridamida, por otro lado, obtuvieron las bandas de absorción más típicas de quitosano situadas a 1558 cm^{-1} y 1661 cm^{-1} .

Se observa que mientras la cantidad de quitosano en las muestras aumenta la señal de 1640 – 1700 cm^{-1} , ya que disminuye el porcentaje de transmitancia en la espectroscopía, M Yazdani – Pedram y col. también encontraron que las bandas de absorción más típicas de quitosano situadas a 1558 cm^{-1} y 1661 cm^{-1} correspondientes a las bandas de amida I y amida II respectivamente, no son claramente visibles ya que están ocultos por una fuerte banda ancha de absorción de carbonilo de poliacrilamida en esa región del espectro ³⁰.

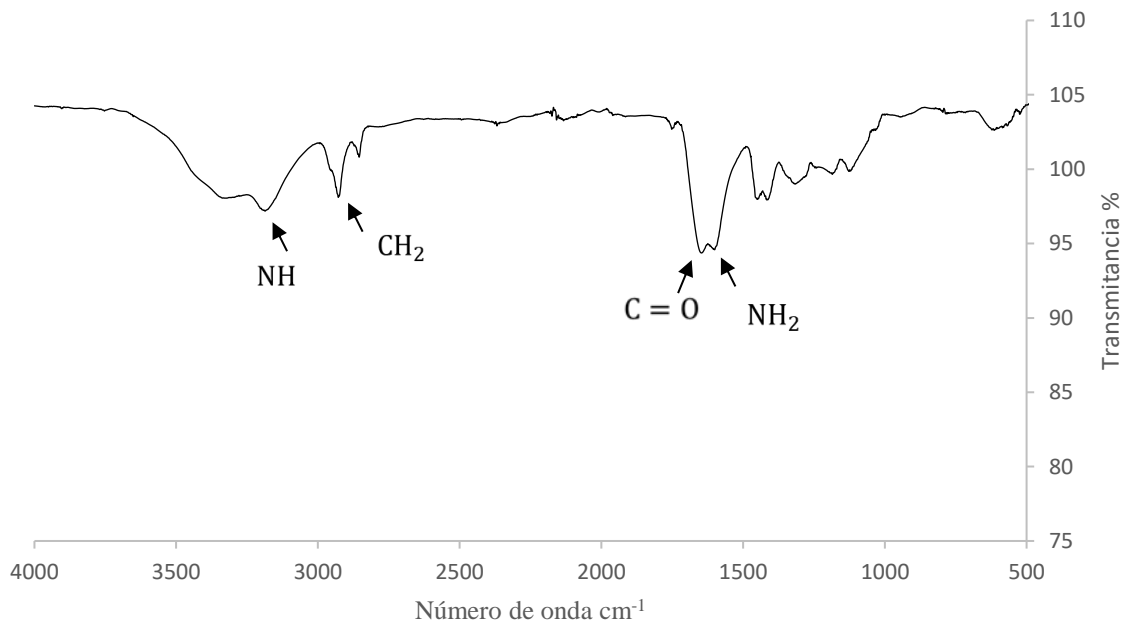


Figura 3.7 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización frontal (S7).

Esta técnica permitió corroborar la formación de los grupos funcionales de quitosano y poliacrilamida y la reacción que se presenta entre ellos, se lograron identificar las bandas con las longitudes de onda correspondientes para cada grupo funcional de los componentes del material. Así mismo se pudo comparar con los resultados de otros autores que han trabajado en estudios similares a este.

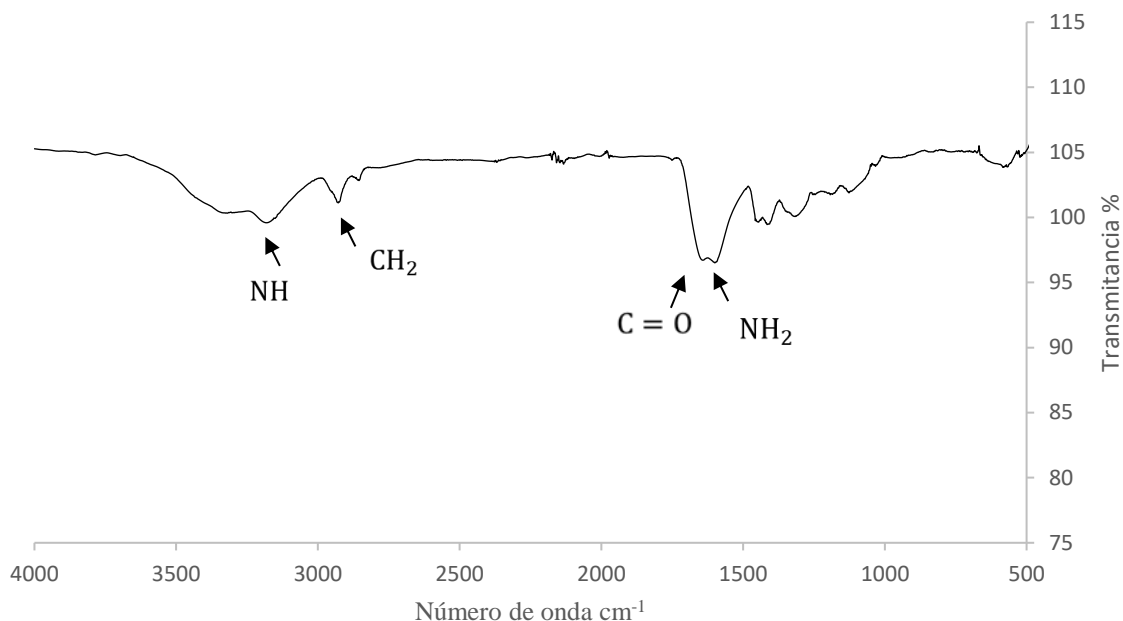


Figura 3.8 Espectro de infrarrojo quitosano-poliacrilamida, polimerización convencional (S8).

Sangamesh G. y col. (2002) obtuvieron una banda que aparece a 3400 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento OH del grupo hidroxilo, y el pico a 1647 cm^{-1} corresponde a la deformación NH del quitosano. En los espectros del copolímero, un nuevo pico que apareció a 3200 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento NH enlazadas y la banda de flexión antisimétrica NH a 1659 cm^{-1} debido a las amidas primarias. Un pico de intensidad relativamente alta a 2919 cm^{-1} corresponde al estiramiento de CH alifático en el copolímero, lo que confirma adicionalmente la formación de la red de poli(acrilamida - quitosano)³¹, como se logran apreciar en la Figura 3.5.

3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las muestras analizadas mediante esta técnica fueron las muestras hinchadas de cada uno de los 8 experimentos, los 4 por polimerización frontal y los 4 por polimerización convencional.

De acuerdo con los termogramas obtenidos todos presentan su Tg dentro del rango deseado de -10 y 0 °C ²⁶, lo cual confirma la presencia de la formación de la red semi interpenetrada poliacrilamida-quitosano.

La figura 3.9 muestra el termograma obtenido de la síntesis del monómero de acrilamida, que posteriormente fue hinchado, la Tg obtenida de -8 °C está dentro del rango de Tg reportada para este polímero en la literatura ²⁶. Las muestras fueron analizadas en el estado hinchado tomando como referencia el trabajo de Seon J. y colaboradores (2005) ²⁶.

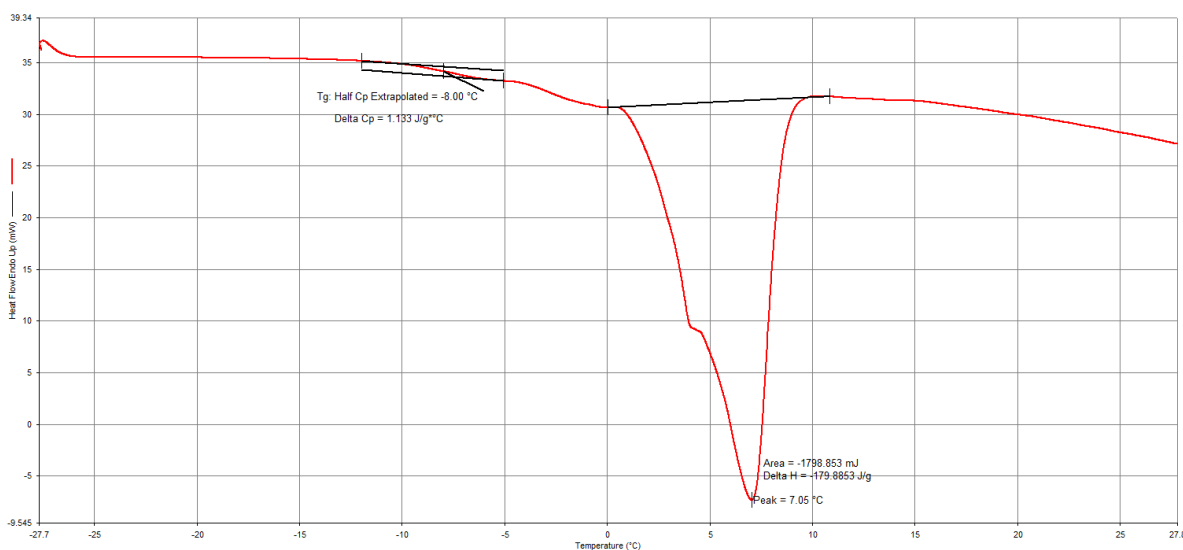


Figura 3.9 Termograma DSC del blanco de la Poliacrilamida vía polimerización frontal.

Las Figuras 3.9 y 3.10 muestran los termogramas de los blancos de polimerización de poliacrilamida por el método frontal y por el método convencional respectivamente. Existe una pequeña diferencia en el valor de su Tg, la Tg obtenida por polimerización frontal es de -8°C y la Tg obtenida por polimerización convencional es de -9.59 °C resultando menor que la temperatura obtenida por el método frontal.

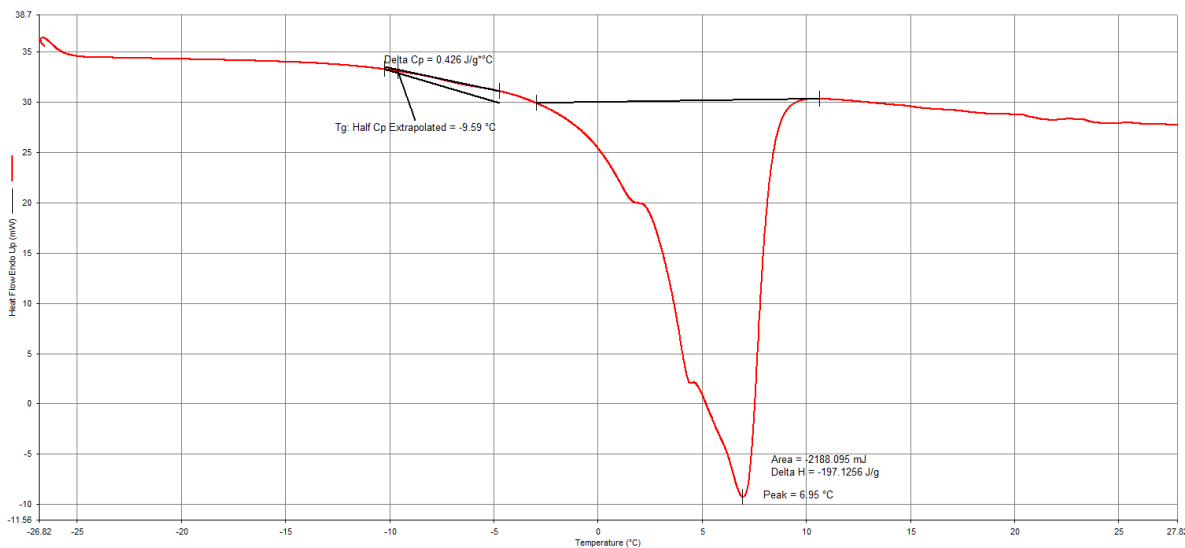


Figura 3.10 Termograma DSC del blanco de la Poliacrilamida vía polimerización convencional.

En las Figuras 3.11 y 3.12 se presentan los termogramas DSC de las muestras con concentración 1:8 por polimerización frontal y convencional, de igual manera fueron corridas a las mismas condiciones de temperatura, velocidad de calentamiento y flujo de nitrógeno que las muestras blanco.

La muestra obtenida por polimerización frontal muestra una Tg menor que la sintetizada convencionalmente, de -9.09 °C y -7.59 °C .

En general se observa que mientras mayor sea la cantidad de quitosano en las mezclas la Tg aumenta, Sangamesh G. y col. (2002) observaron un cambio en la Tg a temperaturas más altas a un aumento en la densidad de reticulación de la matriz³¹. En este estudio las temperaturas de transición vítrea se obtuvieron con valores bajos, Seon J. y col. (2007) reportan valores bajos de hasta -20 °C en muestras hinchadas de acrilamida – quitosano²⁶.

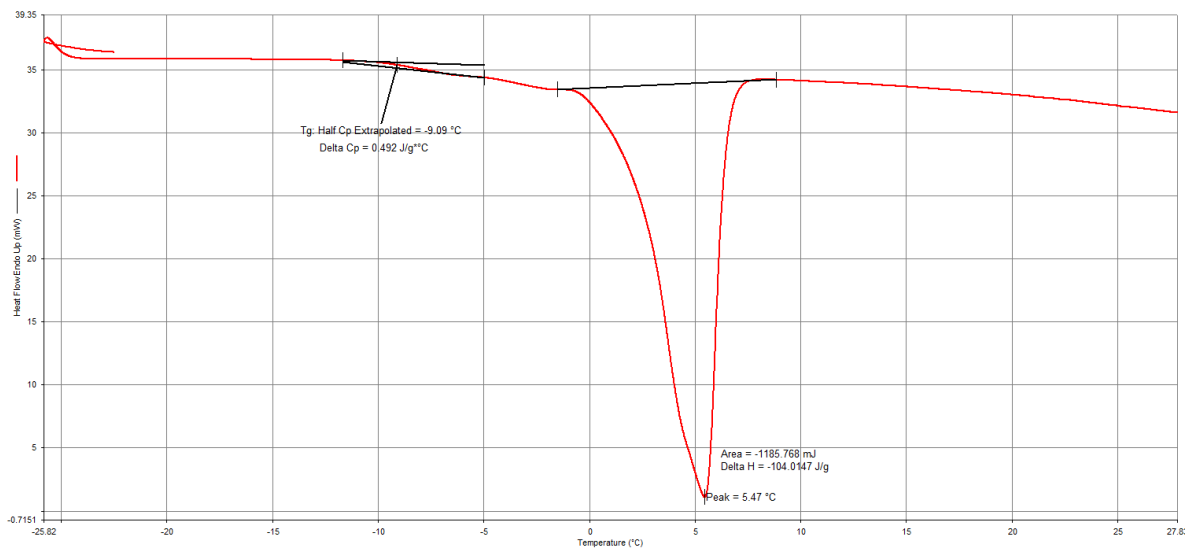


Figura 3.11 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida - Quitosano 1:8 vía polimerización frontal.

Los termogramas DSC de las Figuras 3.13 y 3.14 exponen los resultados obtenidos de Tg para las polimerizaciones de concentración 1:6 de ambos métodos de polimerización. En estas muestras la Tg de la red por PF es mayor que la Tg obtenida por la PC, de -8.05 y -8.77 °C.

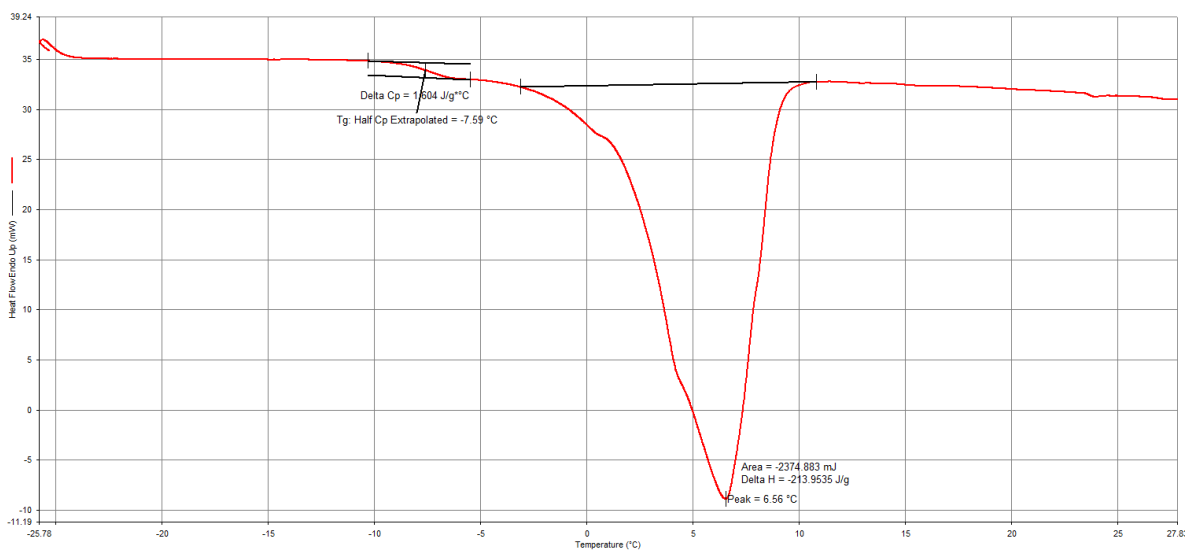


Figura 3.12 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida – Quitosano 1:8 vía polimerización convencional.

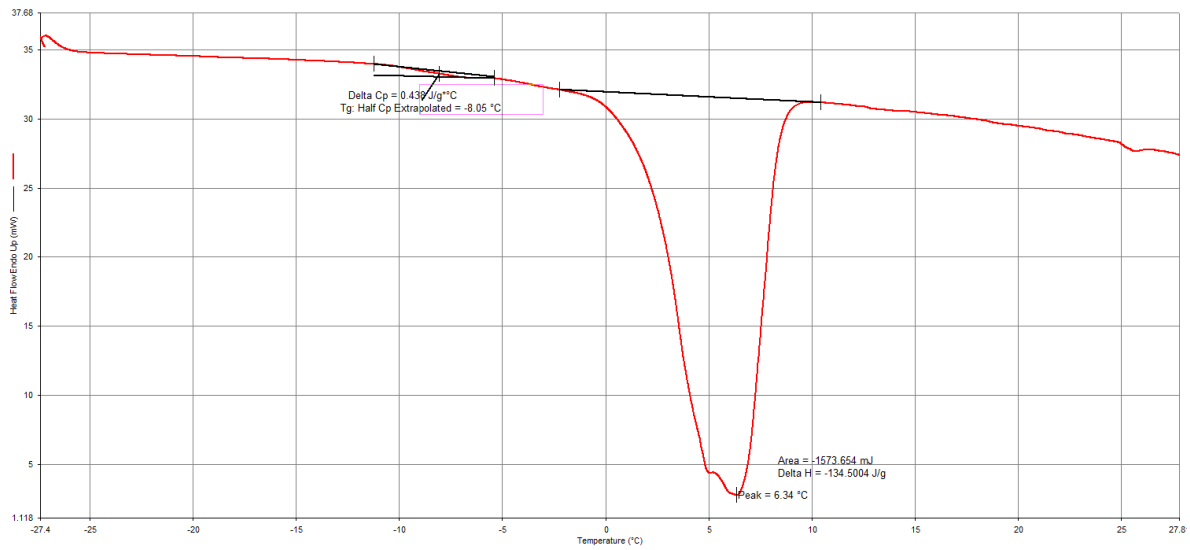


Figura 3.13 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida - Quitosano 1:6 vía polimerización frontal.

Los dos últimos termogramas DSC presentados en las Figuras 3.15 y 3.16 muestran los resultados de las pruebas con concentración 1:4 por ambos métodos. La Tg de la muestra obtenida por PF es mayor que la Tg de la muestra polimerizada convencionalmente.

Se observa que en todas las pruebas la Tg es mayor cuando la polimerización es frontal a excepción de la prueba con concentración 1:8 donde la cantidad de quitosano es menor.

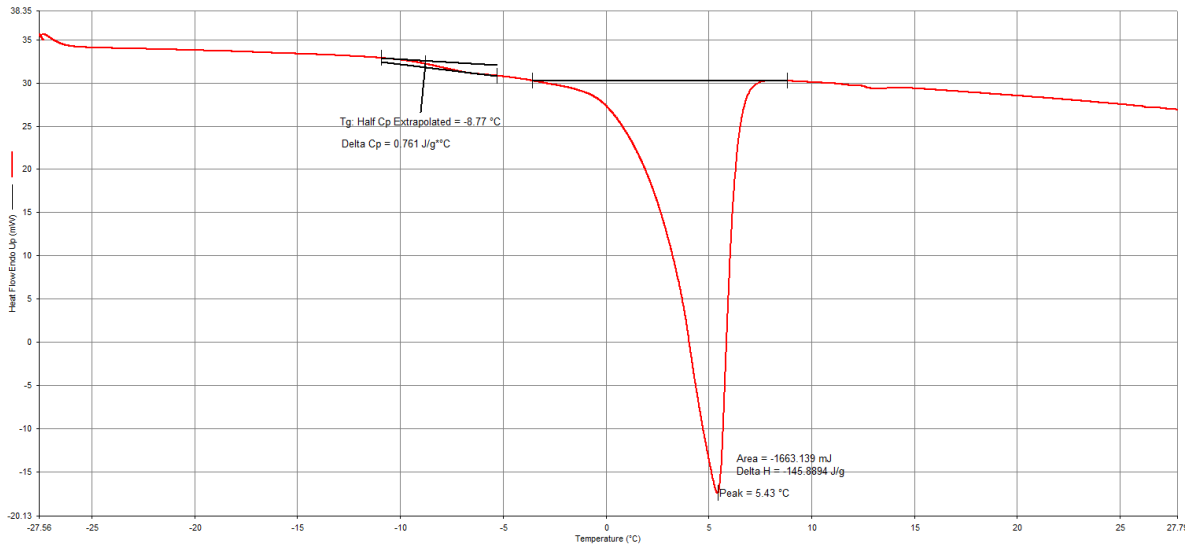


Figura 3.14 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida - Quitosano 1:6 vía polimerización convencional.

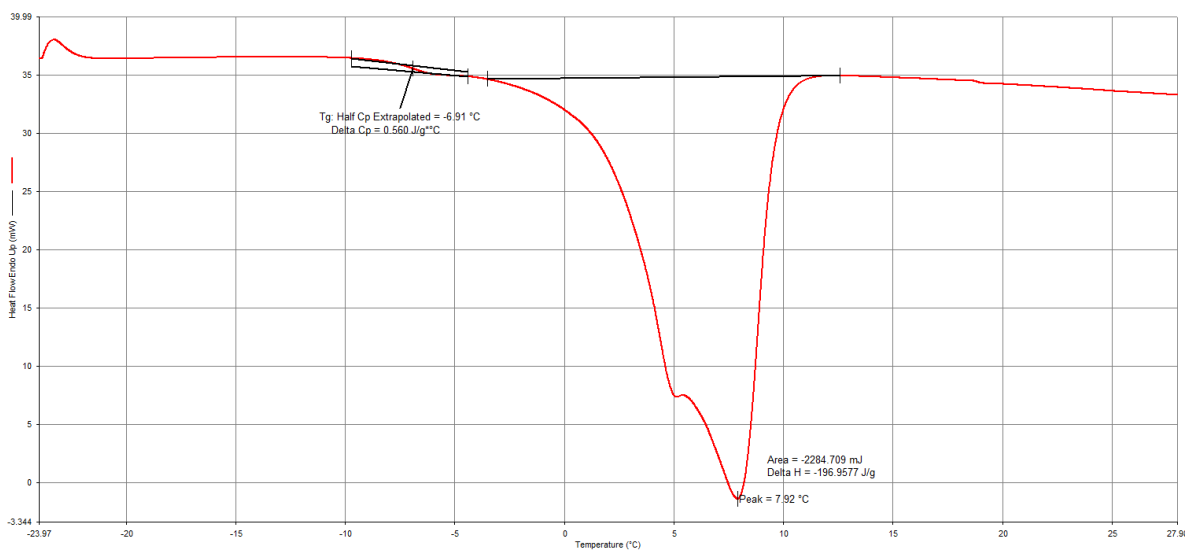


Figura 3.15 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida - Quitosano 1:4 vía polimerización frontal.

En la Tabla 3.3 se resumen las temperaturas de transición vítrea (T_g) obtenidas para los 8 experimentos analizados mediante esta técnica.

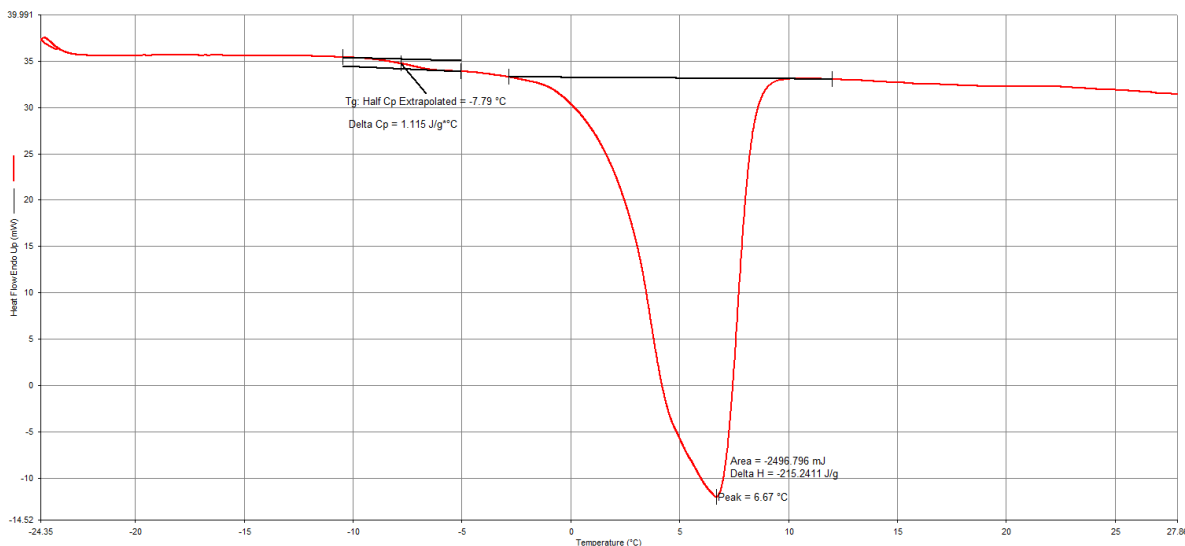


Figura 3.16 Termograma DSC de la red semi interpenetrada de Poliacrilamida - Quitosano 1:4 vía polimerización convencional.

Tabla 3.3 Valores obtenidos de la temperatura de transición vítrea para los 8 experimentos.

Muestra	Tg °C
S1	-8.0
S2	-9.59
S3	-9.09
S4	-7.59
S5	-8.05
S6	-8.77
S7	-6.91
S8	-7.79

Comparando estos resultados con estudios previos se coincide con Seon Jeong Kim y col. (2007) que en su estudio del comportamiento de hinchamiento de hidrogeles de quitosano-poliacrilamida obtenidos por polimerización convencional encontraron temperaturas de transición vítreas con valores de entre -10 y -5 °C para muestras hinchadas, comportamiento que atribuyeron a la presencia de agua libre en los hidrogeles ²⁶.

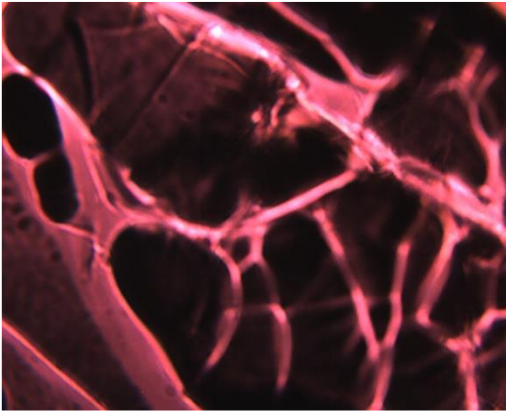
Con cantidades constantes de quitosano y poliacrilamida para cada experimento de la misma concentración en la polimerización frontal se tiene mayor temperatura de transición vítrea que en la polimerización convencional, pero no es muy relevante porque la diferencia

es poca, de igual manera ambas temperaturas se encuentran por debajo de la temperatura ambiente, lo cual es indicativo de que se obtuvo un material con T_g muy similar al que se obtuvo por polimerización convencional, cumpliendo una de las promesas del método frontal. Además, teniendo como ventaja que con un tiempo mucho más corto de polimerización se logra obtener un material con características similares. La obtención de las temperaturas de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente indica que el material sintetizado es flexible, característica favorable en un hidrogel.

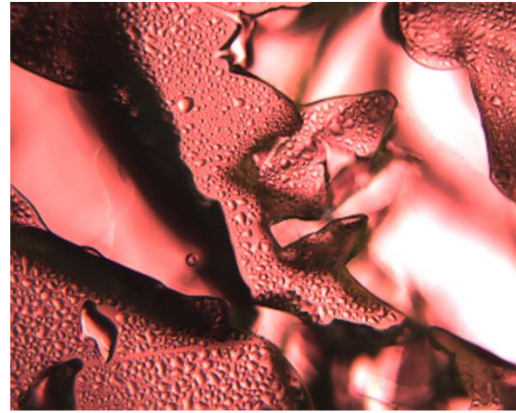
3.2 Microscopía óptica

Los 8 experimentos fueron evaluados visualmente mediante un microscopio óptico en cada uno de sus tres tipos de muestra, hinchadas, secas y en estado de xerogel, utilizando luz polarizada y 10 aumentos. A continuación, se muestran 8 micrografías de todas las micrografías obtenidas de las 24 muestras analizadas mediante microscopía óptica, se estarán comparando de acuerdo con la concentración de la muestra a la que pertenecen, blanco de poliacrilamida, y concentraciones 1:8, 1:6 y 1:4 quitosano-poliacrilamida, pero el método de polimerización.

Como se puede observar en la figura 3.17 para la muestra del blanco de poliacrilamida en la micrografía a) que corresponde a la muestra 100% de poliacrilamida en su estado hinchado se aprecian poros en su estructura tridimensional. A. Ramírez y col. (2013) reportaron la visualización de poros en muestras hinchadas de acrilamida-coácido itacónico mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La micrografía b) también permite visualizar porosidad en su superficie. Además de las micrografías mostradas a continuación para las muestras hinchadas, se analizaron las micrografías de las muestras en estado seco y xerogel, se decidió no mostrarlas ya que no se logra observar porosidad en ellas, estudios demuestran que en las muestras de hidrogeles hinchados es más fácil distinguir la presencia de la reticulación de las redes formadas o poros ^{26,36}.



a)

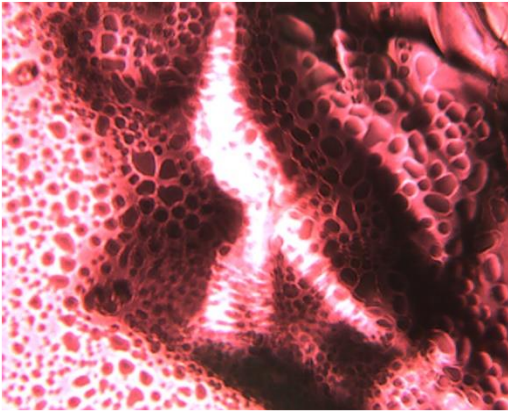


b)

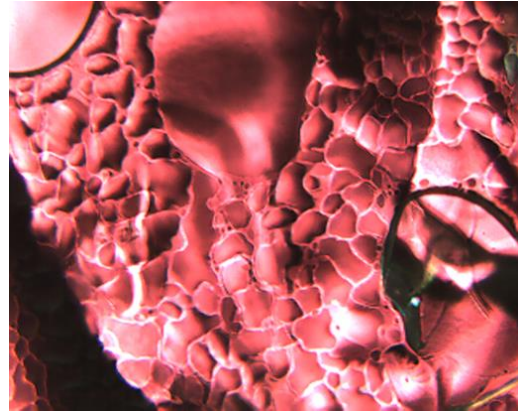
Figura 3.17 Microscopias LP 10x del blanco de poliacrilamida (a: polimerización frontal, b: polimerización convencional).

En la micrografía a) se logran apreciar poros abiertos, con profundidad, a diferencia de la micrografía b) se observan poros superficiales.

En la figura 3.18 en las micrografías a) y b) se logra ver una reticulación mayor, se observa más porosidad porque ya existe la presencia del quitosano en estas muestras en concentración 1:8, como se ha mencionado anteriormente en presencia del quitosano la movilidad de la cadena polimérica se ve reducida por lo que el grado de reticulación aumenta en el hidrogel ³⁶. En esta figura en la micrografía a) se aprecian poros de tamaños más uniformes y abiertos, en la micrografía b) se ve la existencia de poros, pero estos se ven superficiales y con poca profundidad.



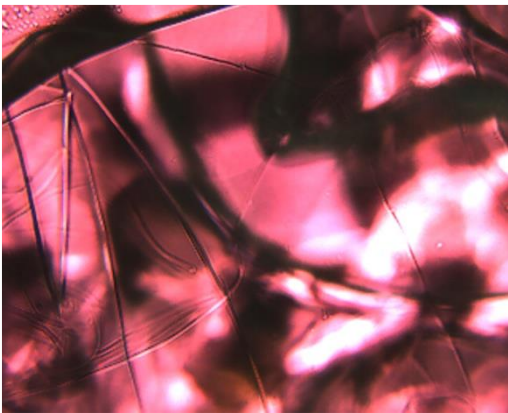
a)



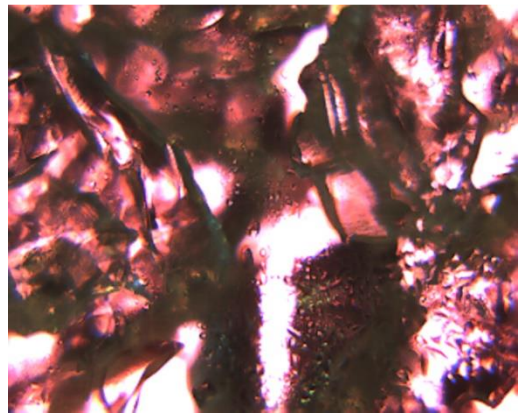
b)

Figura 3.18 Microscopias LP 10x de las muestras 1:8, (a: polimerización frontal, b: polimerización convencional).

En las micrografías presentadas en la figura 3.19 no se logra apreciar la presencia de poros aun en las muestras hinchadas.



a)

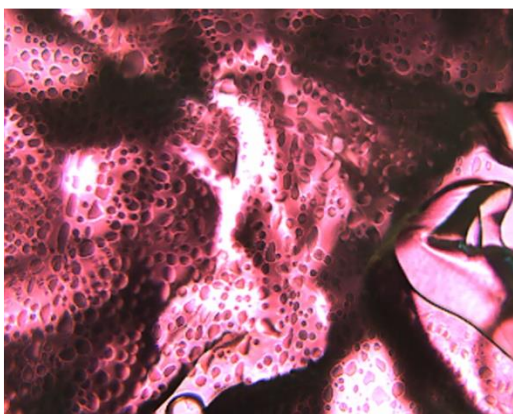


b)

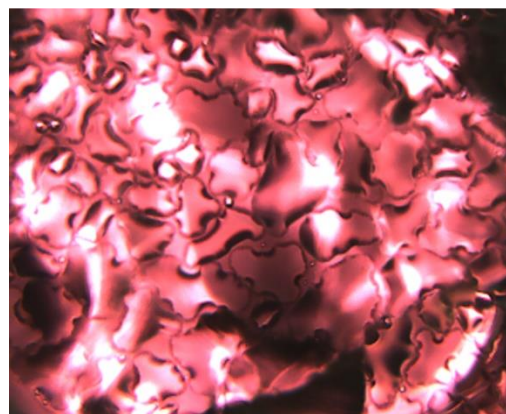
Figura 3.19 Microscopias LP 10x de las muestras 1:6, (a: polimerización frontal, b: polimerización convencional).

En la figura 3.20 las micrografías correspondientes a las muestras hinchadas de concentración 1:4 quitosano-poliacrilamida específicamente en la micrografía a) se logra visualizar la porosidad de la red polimérica, se aprecia la porosidad del polímero, debido a

que el quitosano se encuentra en su mayor concentración en comparación con las demás muestras experimentales, a medida que el tamaño de poro de la red decrece, los hidrogeles también pueden exhibir una marcada reducción en el máximo contenido de agua que pueden almacenar. Esta característica puede regularse al incrementar el porcentaje de agente entrecruzante durante la reacción de polimerización, pero en este trabajo de investigación el porcentaje de agente entrecruzante se mantuvo en fijo en relación al peso de la acrilamida. Un aumento del grado de entrecruzamiento reducirá el volumen libre dentro de la estructura de la red del hidrogel, reduciendo el tamaño de los poros³⁶.



a)



b)

Figura 3.20 Microscopias LP 10x de las muestras 1:6, (a: polimerización frontal, b: polimerización convencional).

Arnaldo Ramírez y col. (2016) compararon la morfología de hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) sintetizados por dos métodos diferentes. El hidrogel PN (preparado por el método convencional en baño de María) y el hidrogel PM (sintetizado por irradiación de microondas), muestran fotografías de MEB de los hidrogeles PN y PM secos e hinchados respectivamente. Apreciaron que la textura de la superficie de PN y PM tenían mayor porosidad en estado hidratado, lo que sugiere que las muestras a analizar por microscopia presentan mayor porosidad si se estudian en hinchamiento³⁶.

Con la polimerización frontal se obtuvieron polímeros más porosos, poros de forma y tamaño más homogéneos, más abiertos, provocando un polímero más flexible, con mayor capacidad para absorber agua. Los poros en la polimerización frontal son mas grandes gracias a la formación del vapor del agua que actúa como un agente espumante, que a su paso a través del material va abriendo los poros.

3.4 Mediciones de hinchamiento.

La prueba de hinchamiento en los hidrogeles se realizó durante un periodo de 14 días, se tomaron los pesos iniciales de las muestras antes de ser sumergidas en agua destilada, al paso de 7 días se pesaron y así consecutivamente cada dos días hasta que no hubiera una variación significativa en el peso, lo cual se cumplió a los 14 días en total desde el inicio de la prueba ³⁶.

Fueron 8 muestras las que se sometieron a este tratamiento ya que se realizaron 4 por método de polimerización frontal y 4 por el método de polimerización convencional incluyendo los blancos.

Es conocido que los sistemas interpenetrados quitosano-poliacrilamida se hinchan extensamente en agua debido al considerable carácter hidrofílico de la poliácridamida ²⁷.

Se ha establecido que el contenido de agua dentro del hidrogel se debe a interacciones con la red polimérica (agua asociada) y el agua que ocupa los espacios vacíos entre las cadenas de polímero (agua no asociada)²⁸.

Para determinar el hinchamiento se pesan las muestras a diferentes tiempos, secando su superficie con papel absorbente. De la diferencia entre el peso de la muestra seca y el peso de la muestra hinchada se calcula el valor de hinchamiento con la Ecuación 3.1 ²⁸.

$$H = \frac{\text{peso humedo} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} \dots\dots\dots (3.1)$$

Los valores de peso seco y peso húmedo se muestran en la Tabla 3.4 así como el valor del comportamiento de hinchamiento de cada muestra medido en dos tiempos, las muestras impares son obtenidas por polimerización frontal y las muestras con números pares son las

obtenidas por polimerización convencional, tal como se muestra en la Tabla 2.3 en la parte experimental. Los valores de H1 y H2 son el resultado de la aplicación de la ecuación 3.1 para dos tiempos, H1 al cabo de 7 días de la prueba y H2 al haber transcurrido 14 días.

Tabla 3.4 Valores de peso seco, húmedo e hinchamiento de las muestras.

Muestra	Peso seco [g]	Peso Húmedo 1 [g]	Peso Húmedo 2 [g]	H1	H2
S1	3.02	15.97	28.13	4.28807	8.3145
S2	6.98	18.14	30.58	1.5988	3.3810
S3	3.81	14.67	26.32	2.8503	5.9081
S4	5.69	21.66	36.34	2.8066	5.3866
S5	4.71	14.93	25.15	2.1698	4.3397
S6	7.64	17.69	27.74	1.3154	2.6308
S7	8.02	17.28	26.54	1.1546	2.3092
S8	7.92	16.79	25.66	1.1199	2.2398

En las figuras 3.21 y 3.22 se muestra gráficamente el comportamiento de hinchamiento de las redes quitosano-poliacrilamida obtenidas por el método de polimerización frontal y por el método de polimerización convencional respectivamente.

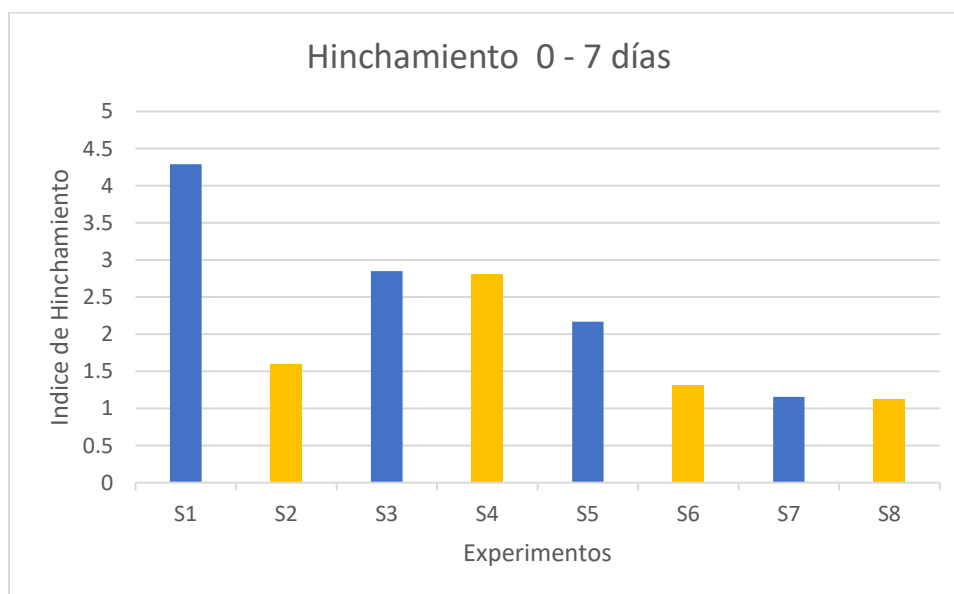


Figura 3.21 Comportamiento de hinchamiento de las redes quitosano-poliacrilamida en función del tiempo, para los experimentos obtenidos por polimerización frontal. Barras azules polimerización frontal, barras amarillas polimerización convencional.

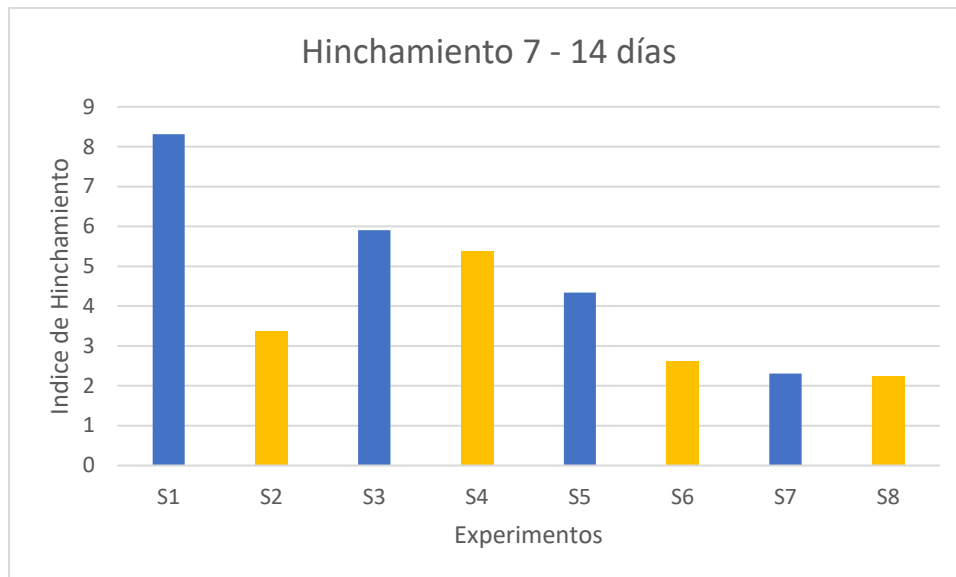


Figura 3.21 Comportamiento de hinchamiento de las redes quitosano-poliacrilamida en función del tiempo, para los experimentos obtenidos por polimerización frontal, barras azules polimerización frontal, barras amarillas polimerización convencional.

De acuerdo con los resultados obtenidos el hinchamiento es mayor según la concentración de poliacrilamida aumente en la muestra y disminuya la del quitosano. Debido al comportamiento hidrofóbico del quitosano.

Se obtuvo un hinchamiento mayor en las muestras obtenidas por polimerización frontal. Estas muestras fueron evaluadas solamente en un medio de pH neutro. Lo que concuerda con el estudio de A. Martínez Ruvalcaba y col. (2008) encontraron que cuando aumenta el contenido de quitosano del hidrogel su hinchamiento decrece ³².

Este comportamiento sugiere que el quitosano atrapado en el hidrogel ocupa más el volumen de espacio libre en la red polimérica, disminuyendo así el volumen disponible para el hinchamiento.

Encontraron que un aumento del tiempo de entrecruzamiento provoca una ligera disminución del grado de hinchamiento ³³. Esto ocurre en las muestras obtenidas por polimerización convencional, como su tiempo de reacción es mayor al del método frontal.

Comparando los resultados obtenidos de las pruebas de las mediciones de hinchamiento, DSC, y la microscopía óptica se obtiene la tabla 3.5 donde se plasman los resultados del índice de hinchamiento y las temperaturas transición vítrea.

Tabla 3.5 Comparación de los resultados obtenidos por las pruebas de Hinchamiento, DSC y microscopias ópticas.

EXPERIMENTO	I. HINCHAMIENTO	Tg °C	MICROSCOPIAS
S1	8.3145	-8	Poros grandes
S2	3.381	-9.59	Poros pequeños
S3	5.9081	-9.09	Poros grandes, absorbentes y homogéneos
S4	5.3866	-7.59	Poros con adsorción superficial
S5	4.3397	-8.05	-
S6	2.6308	-8.77	-
S7	2.3092	-6.91	Poros grandes, absorbentes y homogéneos
S8	2.2398	-7.79	Poros con adsorción superficial

La polimerización frontal produjo un polímero flexible con poros de tamaños grandes y homogéneos, con una mayor capacidad para absorber agua que los polímeros sintetizados por el método tradicional, gracias a la acrilamida y su gran característica hidropónica, adicional a esto el quitosano lo convierte en un polímero híbrido el cual podrá tener una degradación parcial y tener un impacto ambiental menor.

CONCLUSIONES

De acuerdo con toda la investigación realizada en este proyecto de maestría se ha llegado a las siguientes conclusiones.

De la técnica de caracterización de Espectroscopía Infrarroja por la Transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron las bandas de importancia de los compuestos de la acrilamida y del quitosano, en unos espectros se obtuvieron bandas con mayor porcentaje de transmitancia, en rangos que van desde 5 – 20 % se observó que en los espectros obtenidos de las muestras que fueron sintetizadas por polimerización frontal se formaron bandas con mayor porcentaje de transmitancia que las señales de los espectros obtenidos por el método de polimerización convencional en todas las concentraciones analizadas, esto indica un mayor crecimiento en las cadenas de la red semi interpenetrada formada, es decir existe una mayor formación de enlaces del mismo compuesto, lo que conlleva a una cadena más larga. El experimento que denotó más este comportamiento es el que corresponde al experimento S5 gracias a la concentración 1:6 de quitosano- poliacrilamida. En total se realizaron 8 experimentos, 4 por cada método y cada uno de los 4 a diferentes concentraciones de los reactivos.

En el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) los valores de las temperaturas de transición vítrea obtenidos mediante la síntesis de polimerización frontal fueron mayores que los obtenidos por el método convencional, con una diferencia no mayor que 2°C, únicamente en la síntesis de los experimentos con concentración 1:8 el valor de la Tg para la muestra sintetizada vía polimerización convencional fue mayor por 1.5 °C que la muestra formada por el método frontal. Se observó que conforme aumentaba el grado de reticulación el cual está dado por el porcentaje de agente reticulante N'N', metilendisacrilamida añadido a cada mezcla las cadenas y la movilidad de estas se ve reducida por lo tanto a eso se debe el aumento de la Tg en las diferentes concentraciones.

De acuerdo con las micrografías obtenidas en el análisis de microscopía óptica se logra observar que las muestras hinchadas son las más idóneas para este tipo de estudio, ya que

en ellas se puede observar con mayor claridad la presencia de poros en la red, como se menciona estudios previos hablan de la importancia de realizar este estudio.

Los sistemas interpenetrados quitosano-poliacrilamida se hinchan extensamente en agua, debido al considerable carácter hidrofílico de la poliacrilamida, el mayor inconveniente que presenta el quitosano para algunas aplicaciones es su limitado hinchamiento en agua. Sin embargo, la presencia de grupos aminos e hidroxilos en su estructura le brindan la posibilidad de ser modificado químicamente mediante reacciones que involucran a estos grupos, dando lugar a nuevos materiales con propiedades incrementadas. Así, la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles de quitosano en diferentes medios puede ser modificada mediante la polimerización de monómeros vinílicos tales como, la acrilamida. En este estudio se observó que mientras menor era la concentración de poliacrilamida en las muestras la capacidad de absorción de estas se volvía mayor no por más de 1 unidad de hinchamiento esto se debe a que mientras la acrilamida disminuye su concentración el agente reticulante también lo hace, dando lugar a huecos más grandes en la red dejando esos espacios libres para que las moléculas de agua se queden almacenadas. Los hidrogeles hinchados obtenidos por polimerización frontal fueron capaces de incrementar su peso hasta 9 veces más que el peso del estado seco.

Según los resultados y observaciones obtenidas en este estudio se puede concluir que la polimerización frontal es una técnica muy viable en la síntesis de redes semi interpenetradas de poliacrilamida – quitosano, ya que los resultados de las técnicas de caracterización se mostraron con mejores resultados para las muestras obtenidas por este método.

En la síntesis de este material en específico la polimerización frontal tiene una gran ventaja hablando en tiempos de reacción, las reacciones realizadas vía polimerización frontal se realizaban en máximo 2 minutos, mientras que la polimerización convencional se llevaba a cabo en 12 horas. Esta es una gran ventaja que conlleva a ahorro de algo que es muy valioso, el tiempo.

A su vez como el principio de la polimerización frontal habla de una reacción “autocatalítica” es decir una reacción altamente exotérmica, auto propagativa, que no requiere del uso constante de alguna fuente de energía, sino que solo necesita el contacto de

una fuente de calor por un tiempo muy corto, hablando de segundos ya que esta aprovecha el calor auto generado por el frente de reacción llevando así a un ahorro de energía que al final se traduce a un ahorro en costos de operación, en este estudio solo fue necesario poner en contacto la fuente de ignición en todos los experimentos en un rango de 30 – 50 segundos.

Se logra concluir que por el método de polimerización frontal, gracias a su corto tiempo de reacción y a la alta temperatura de 200 °C a la que se lleva a cabo, considerando los resultados de cada prueba de caracterización se obtienen temperaturas de transición vítrea muy similares a las obtenidas por el método convencional, la porosidad que favorece la capacidad de hinchamiento es mayor para las muestras que se obtuvieron vía polimerización frontal, lo cual es favorable para una de las principales aplicaciones de estos materiales, que es la absorción en algún fluido.

Se obtuvo un polímero muy adsorbente, flexible, híbrido con una biodegradabilidad parcial. Este material puede ser útil para aplicaciones donde es necesario un polímero de alta adsorción para fármacos o contaminantes, donde parte de él puede degradarse al ser desechado, y así además contribuir a reducir el impacto ambiental.

Se concluye que el método de polimerización frontal para redes semi interpenetradas de quitosano - poliacrilamida, es funcional y ofrece buenos resultados comparando con el método de síntesis convencional, aunado a las ventajas que conlleva este método de estudio. Se espera que este trabajo de investigación sea útil para futuras consultas sobre el tema.

Referencias bibliográficas

1. Stefano F.; Alberto M.; Laura R.; Savaerio R.; (2003); "First synthesis of a polyurethane by frontal polymerization"; *Macromolecules*, 36, 2674-2679
2. Rassu M.; Alzari V.; Nuvoli D.; Nuvoli L.; Sanna, D., Sanna, V., Mariani, A.; (2017). "Semi-interpenetrating polymer networks of methyl cellulose and polyacrylamide prepared by frontal polymerization"; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(7), 1268- 1274.
3. Randy P.; Washington and Oliver Steinbock; (2001); "Frontal polymerization synthesis of temperature-sensitive hydrogels"; *J. am. Chem. Soc.*, 123,7933-7934.
4. Marco A.; Andrea t.; Massimo M.; Arvind V.; (2004), "Propagation Velocity of the Reaction Front in Addition Polymerization Systems"; *John Wiley & Sons, Inc.*, 35, 1047-1059.
5. Fiori F.; Mariani A.; (2003); "First synthesis of a polyurethane by frontal polymerization"; *Macromolecules*; 36, 2674-2679.
6. John P.; Dionne F.; (2000); "Solvent-Free Synthesis of Polyacrylamide by Frontal Polymerization"; *Department of Chemistry and Biochemistry, University of Southern Mississippi*; 1129-1135
7. Savostyanov V. S.; Kritskaya D. A.; Ponomarev N. N.; Pomogailo A. D.; (2009); "Synthesis of Polyacrylamide by Frontal Polymerization" *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, en: Dionne I. Fortenberry; 1039 – 1042.
8. John P.; Victor M. I.; Akhtar M. K.; (2006), "Free radical frontal polymerization: Self-propagating thermal reaction waves"; *J. ChemSoc, Faraday Trans*, 92, 2825-2837.
9. John P.; Istvan P.; Nagy Carl S.; (2003), "Traveling fronts of addition polymerization with solid monomer"; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11044-11045.
10. Mariella R.; Valeria A.; Daniele N.; Luca N.; Davide S.; Vanna S.; Giulio M.; Alberto M.; (2017) "Semi-interpenetrating Polymer Networks of Methyl Cellulose and Polyacrylamide Prepared by Frontal Polymerization"; DOI: 10.1002/pola.28498

11. Nigus M. T.; Xiang-Yun D.; Si-Si L.; Cai f.; Su C.; (2018); “Frontal Polymerization for Smart Intrinsic Self-Healing Hydrogels and Its Integration with Microfluidics”, Journal of Polymer Science; DOI: 10.1002/pola.29022.
12. Xiao-Lin W.; Hong-Fei Y.; Xiu-Yuan L.; Xu W.; Yan-Ping H.; Zhao-Sheng L.; (2016); “pH/temperature-sensitive hydrogel-based molecularly imprinted polymers” (hydroMIPs) for drug delivery by frontal polymerization”; RSC Adv; DOI: 10.1039/C6RA20626C.
13. Gustavo M. Investigador del Instituto de Física y profesor de la Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México. Martínez, Gustavo 1983. Polímeros. Ciencias 4, abril-junio, 18-24.
14. Francisco López Carrasquero Fundamentos de polímeros, VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química Mérida, del 05 al 10 de Diciembre de 2004; DOI: 10.1039/C6RA20626C
15. <http://www3.uah.es/chemevol/index.php/sds-page-electroforesis-en-gel-de-poliacrilamida/>; Version 2. febrero 2019. C Menor-Salvan.
16. Alina S.; Anna P.; (2012), “Preparation and characterization of silk fibroin/chitosan composite sponges for tissue engineering”; Journal of Molecular Liquids; 178 (2013) 5–14.
17. A.D. Ríos, C. Álvarez López, L.J. Cruz, A. Restrepo Osorio; (2017); “Review: silk fibroin and their potential applications on biodegradable food packaging”; Prospectiva; Vol 15, N° 1, 7-15.
18. Veronika V.; John A. P.; (2011); “Effects of Thiols, Lithium Chloride, and Ethoxylated Monomers on the Frontal Polymerization of a Triacrylate, Polymer Chemistry” DOI: 10.1002/pola.24914.
19. S. H. Gehrke; M. Palasis; M. K. Akthtar; (2000); “Frontal free radical polymerization: Applications to materials synthesis”; Randy P. Washington and Oliver Steinbock; 1002 – 1010.
20. John A. P.; Jerry G.; Archie N.; (2004); “Binary frontal polymerization: Velocity dependence on initial composition”; e-polymers., No. 13, 1021 - 1031.

21. Arnaldo R.; José Luis B.; Luisa R. A.; Blanca R. G.; (2016); “Materiales polímeros de tipo hidrogeles: revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, MEB y MET”; Rev. Latin Am. Metal. Mat. 2016; 36 (2): 108-130.
22. Teresa M. P.; Analía V.; (2012) “Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento”; Concreto y cemento; investigación y desarrollo; Vol. 3 Num. 2 de la página 62 a la 71.
23. ASTM® E 2161-08 Standard Terminology Relating to Performance Validation in Thermal Analysis.
24. <https://www.euromotor.org/mod/resource/view.php?id=22409>
25. Francisco Olea Vega es becario postdoctoral en el Departamento de Microbiología de la UMA <http://www.encuentros.uma.es/encuentros76/polimeros.htm>
26. Seon J. K.; Su R. S.; NamGyun K.; Sun I. K.; (2005); “Swelling Behavior of Semi-Interpenetrating Polymer Network Hydrogels Based on Chitosan and Poly(acrylamide), Journal”; Macromolecular Science; Part A: Pure and Applied Chemistry; 42:8, 1073-1083.
27. Michel B.; Nancy B. R.; Waldo A. M.; Carlos P. C.; (2009); “Síntesis y Caracterización de redes poliméricas interpenetradas de quitosana-poli (ácido acrílico-co-acrilamida)”; Revista CENIC Ciencias Químicas; Vol. 40, No. 2. 81 – 88.
28. Luis G. S.; Jorge C. O.; (2014); “Síntesis de Hidrogeles de Acrilamida en Soluciones Acuosas de Etanol”; Departamento de Química; Universidad de Guadalajara, México; /10.1590/0104-1428.1663.
29. Dionne I. F.; John A. P; (2000); “Solvent-Free Synthesis of Polyacrylamide by Frontal Polymerization”; Department of Chemistry and Biochemistry; University of Southern Mississippi; Hattiesburg, Mississippi; 1129 – 1135.
30. Yazdani-Pedram M.; Lagos A.; Jaime P.; (2002); “Study of the effect of reaction variables on grafting of polyacrylamide onto chitosan”; Polymer Bulletin; 48, 93-98.
31. Sangamesh G.; Kumaresh S.; Soppimath T; Aminabhavi M.; (2002); “Synthesis and Characterization of Polyacrylamide-Grafted Chitosan Hydrogel Microspheres for the

Controlled Release of Indomethacin”; Center of Excellence in Polymer Science, Karnatak University; Dharwad 580 003; India.

32. Martínez A.; Sánchez d.; Becerra F.; Barba A.; González A; (2009); “Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconicacid/chitosan hydrogels”; DOI: 10.3144/expresspolymlett.
33. Max S.; Ana V.; (2013); “Preparación y caracterización de películas de quitosano despolimerizado y reticulado con tri polifosfato de sodio”.
34. María S.; Yelitza G.; Arnaldo L.; José P.; Pablo J.; Blanca O.; Carlos R.; Issa k.; (2014); “Hidrogeles de poli(acrilamida): Evaluación de su comportamiento en fluido fisiológico simulado (sbf)”;
- Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 15(4) De Souza et al., Julio; 195 – 208.
35. A. Ramírez; D. Contreras; J.L. Prina; B. Rojas de Gáscue; (2013); “Entrecruzamientos iónicos en hidrogeles de poli(acrilamida-coácido itacónico) postulados a partir del análisis de su morfología y de su cinética de absorción”; Acta Microscopica Vol. 22, No. 2, 2013, pp. 205 – 209.
36. Arnaldo R.; José Luis B.; Luisa Astudillo, Blanca Rojas de Gáscue; (2016); “Materiales polimeros de tipo hidrogeles: revisión sobre su caracterización mediante ftir, dsc, meb y met”; Rev. LatinAm. Metal. Mater. vol.36 no.2 Caracas dic; 108 – 130.
37. Clayden, J., Greeves, N. et al. (2000). "Organicchemistry" Oxford
38. Francisco R.; Eduardo M.; (2015); “Introducción a la ciencia de los polímeros”; Universidad de Guadalajara, Primera Edición.
39. Alban F.; (1999); “Materiales poliméricos (2ª edición)”. Santiago de Cali, Colombia: Universidad del Valle.
40. Georgina R.; Luz a.; (1999); “Los polímeros sintéticos en el siglo XX, Fondo de Cultura Económica”; Estampas de la Ciencia Vol. 2, col. La Ciencia para Todos, 110 – 111.
41. L. A. Rodríguez-Guadarrama, E. Mendizábal, J.E. Puig and E. W. Kaler, J. Appl. (Polym. Sci, 48, 775 1993).

42. Harkins, W. D., (J. Am. Chem. Soc., 69(6), 1428, 1947).
43. Vivaldo E.; Wood P.; Hamielec A.; (1997). "An Updated Review on Suspension Polymerization"; Ind. Eng. Chem. Res. 36: 939-965.
44. Puig L.; Sánchez-Díaz J.C.; Villacampa M.; Mendizábal E.; Puig J.E.; Aguiar A., Katime I.; (2001); "Microstructured Polyacrylamide Hydrogels Prepared Via Inverse Microemulsion Polymerization Journal of Colloid and Interface Science"; 235(2), 278-282.
45. Ramirez Y.; Illescas J.; Rivera E.; (2011). "Polimerización Frontal., Materiales Avanzados"; 8(16), 29-36.
46. Nanomaterials S-a. Hydrogels: From Soft Contact Lenses and Implantsto.2009;47:5929.
47. Kikuchi A.; (2002); "Pulsatile drug release control using hydrogels"; Advanced drug delivery reviews; 54(1):53-77.
48. Lohani A.; Singh G.; Bhattacharya S.; (2014); "Verma A. Interpenetrating polymer networks as innovative drug delivery systems"; Journal of drug delivery; 145 – 155.
49. Sperling LH. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials.1977; 12(I):141-80
50. Francisco L. C.; (2004); "Fundamentos de Polímeros, para la Enseñanza de la Química"; Mérida, Diciembre.
51. Juliana M.; Catalina C.; Marco V.; "Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca"; EIA; 57 – 67.
52. Seminario de actualización profesional en ciencia y tecnología para la industria de los polímeros. <https://tecnologiadelospolimeros.wordpress.com/>, ESQIE-IPN.
53. Rudin A.; (1998); "The elements of polymer science an engineering"; Academic Press; 2nd edition, 1998, 509-522.
54. Ramírez A.; Benítez J.; Contreras D.; Guzmán P.; Rojas de Gáscue B.; Rev. Iberoamer. Polím.; 201112(6):308-316.

55. Robertson I.; Centellas P.; Goli E.; Dean M.; “Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization”; (2018); 557(7704); 223–doi:10.1038/s41586-018-0054-x.