

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLI N-ISOPROPILACRILAMIDA
PNIPAM**

**DANIELA APARICIO FONTALVO
HERNÁN CAMILO CALDERÓN SARMIENTO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2013**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLI N-ISOPROPILACRILAMIDA
PNIPAM**

**DANIELA APARICIO FONTALVO
HERNÁN CAMILO CALDERÓN SARMIENTO**

Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Químico

Director:

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD

Codirector:

ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA
Ingeniero Químico, PhD

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

Daniela agradece a

A Dios por darme sabiduría, entendimiento y fortaleza para poder culminar con éxito este importante logro. A mi papá por recordarme que el mejor camino no es el más fácil y por brindarme gracias a eso, la oportunidad de sentir la satisfacción de atravesar y culminar el camino difícil. A mi mamá por ser mi soporte, mi consejera y mi mejor amiga. A Nico y Andrea por estar siempre ahí. A Camilo por permitirme compartir con él este camino, que se tornó más increíble a su lado, por sus enseñanzas y su amor incondicional; finalmente y no menos importante a toda mi familia y personas que de una u otra manera estuvieron presentes e hicieron esto posible.

Camilo agradece a

A mi hermanito por ser la persona que dio sentido a mi vida desde el momento en que nació y él que es y será mi mejor amigo sin importar las circunstancias. A mi papá por sus enseñanzas, esfuerzo y compañía que me dieron las fuerzas para levantarme cada vez que caía y el camino se veía oscuro. A mi mamá por su amor de madre que es incondicional y que sirve, sirvió y servirá de apoyo cada vez que sea necesario. A Daniela que ha estado en los buenos, y más importante aún, en los malos momentos y por ser mi compañía en este viaje que culmina. A mi familia y mis amigos que estuvieron ahí siempre que necesité una mano, una palabra, un consejo y que ayudaron a hacer esto una realidad.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por permitirnos hacer parte de un claustro que nos formó tanto en el ámbito profesional como en el personal.

A los doctores Álvaro y Gustavo Ramírez por su confianza, dedicación y enseñanzas a lo largo del desarrollo de este proyecto.

A Carolina Ardila por su tiempo, esmero y ayuda en la realización de este trabajo.

Al grupo de investigación en polímeros por su apoyo y compañía incondicional.

A Don Guillermo y la Profesora Natalia por su paciencia y colaboración.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1. MARCO TEÓRICO.....	19
1.1 HIDROGEL DE POLI N-ISOPROPILACRILAMIDA <i>PNIPAM</i>	19
1.2 POSIBILIDADES DE REACCIÓN.....	21
1.2.1 Polimerización por microemulsión inversa.....	21
1.2.2 Fotopolimerización.....	24
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	25
2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	26
2.2.1 Reactivos y materiales.....	26
2.2.2 Polimerización.....	27
2.2.2.1 Fotopolimerización.....	27
2.2.2.2 Microemulsión inversa.....	28
2.2.2.3 Método combinado.....	30
2.2.3 Caracterización del polímero obtenido.....	30

2.2.3.1 Capacidad de hinchamiento.....	30
2.2.3.2 Análisis térmico.....	31
2.2.3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	31
2.2.3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	31
2.2.3.3 Tamaño de partícula (SEM).....	31
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	33
3.1 PNIPAM OBTENIDO.....	33
3.2 TAMAÑO DE PARTÍCULA (SEM).....	35
3.3 CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO.....	36
3.4 ANÁLISIS TÉRMICO.....	39
3.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	39
3.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	40
4. CONCLUSIONES.....	43
RECOMENDACIONES.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXOS.....	49

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Formulación de las soluciones de la Fotopolimerización.....	28
Tabla 2. Composiciones de las microemulsiones.....	29

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Molécula Nipam [9].....	19
Figura 2. Cambio de comportamiento del PNIPAM según su LCST [12].....	20
Figura 3. Emulsificante [18].....	22
Figura 4. Microemulsión Inversa [18].....	22
Figura 5. Mecanismo de fotopolimerización [20].....	24
Figura 6. Metodología para la síntesis y caracterización del Poli N Isopropilacrilamida PNIPAM.....	25
Figura 7. Montaje utilizado para la Fotopolimerización.....	27
Figura 8. Montaje utilizado para la polimerización por Microemulsión Inversa.....	27
Figura 9. PNIPAM sintetizado mediante fotopolimerización.....	33
Figura 10. PNIPAM sintetizado mediante método combinado.....	33
Figura 11. PNIPAM sintetizado mediante microemulsión inversa.....	34

Figura 12. SEM PNIPAM. 1. PNIPAM por Fotopolimerización. 2. PNIPAM por Método combinado 3.a PNIPAM por Microemulsión inversa macrogel 3.b PNIPAM por Microemulsión inversa al interior del macrogel.....	35
Figura 13. Hinchamiento PNIPAM. 1. PNIPAM Seco 2.PNIPAM Hinchado.....	37
Figura 14. Capacidad hinchamiento PNIPAM sintetizado por fotopolimerización según porcentaje de entrecruzante.....	37
Figura 15. Capacidad hinchamiento PNIPAM.....	39
Figura16. Termograma PNIPAM 2% entrecruzante según el método de síntesis.....	40
Figura 17. DSC PNIPAM 2% entrecruzante según el método de síntesis.....	41

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Protocolo de lavado y secado PNIPAM.....	49
ANEXO B. Termogravimetría (TGA).....	50
ANEXO C. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	51
ANEXO D. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	53
ANEXO E. Tablas de datos de los resultados obtenidos.....	57

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLI N-ISOPROPILACRILAMIDA PNIPAM*

AUTORES:

DANIELA APARICIO FONTALVO**
HERNÁN CAMILO CALDERÓN SARMIENTO

PALABRAS CLAVE: Hidrogel, fotopolimerización, Microemulsión inversa, PNIPAM.

DESCRIPCIÓN:

El poli N-isopropilacrilamida (PNIPAM) es un material inteligente de carácter polimérico, que cambia sus propiedades físico-mecánicas cuando responde a un estímulo externo de cambio de temperatura. Por lo tanto, el PNIPAM es un material con gran potencial en áreas de la medicina como material de transporte de drogas, diseño de tejidos, músculos artificiales, biosensores, entre otras aplicaciones. La característica que ha hecho del PNIPAM uno de los polímeros más interesantes en el área de la ciencia biomédica es el cambio de su propiedad hidrofílica a hidrofóbica a una temperatura alrededor de 32° C, temperatura cercana a la temperatura del cuerpo humano; es decir, a temperatura ambiente el PNIPAM absorbe agua y al llegar a los 32°C la libera. Por lo anterior y para expandir sus posibles aplicaciones, se propone estudiar diferentes métodos de síntesis del PNIPAM y cómo dependiendo de estos se obtienen diferentes propiedades físicas del material.

En este trabajo se estudiaron tres métodos de síntesis del PNIPAM: fotopolimerización, microemulsión inversa (agua en aceite), y una combinación entre microemulsión inversa y fotopolimerización, que se denominó método combinado. Se encontró que propiedades físicas del PNIPAM como tamaño de partícula y capacidad de absorción de agua cambian con el método y condiciones de síntesis.

* Proyecto de grado. Modalidad investigación

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director Gustavo E. Ramírez. Codirector Álvaro Ramírez García

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY N-ISOPROPYLACRYLAMIDE
PNIPAM

AUTHORS:

DANIELA APARICIO FONTALVO**
HERNÁN CAMILO CALDERÓN SARMIENTO

KEYWORDS: Hydrogel, photopolymerization, inverse microemulsion, PNIPAM.

DESCRIPTION:

The Poly N-isopropylacrylamide (PNIPAM) is a smart polymer material, which changes its physical-mechanical properties when it responds to an external stimulus based on a temperature change. This is why these characteristics make PNIPAM a material with a prominent potential in fields like medicine as a drug delivery, tissue engineering, artificial muscles, biosensors, among other applications. The characteristic that has made PNIPAM one of the most interesting materials in biomedical science is the transition temperature, which leads the material from hydrophilic to hydrophobic properties when the polymer reaches around 32 °C, temperature near to the human body temperature, what it means that a temperature below 32 °C the polymer absorbs water and above this, it liberates the liquid. Based on the above, and with the aim of expanding possible applications for PNIPAM, it is proposed to study different kinds of synthesis methods, and how depending on these methods, it is obtained a material with distinct physical properties.

In this work were studied three synthesis methods of PNIPAM: photo-polymerization, inverse microemulsion (water in oil), and a new synthesis method combining photo-polymerization and inverse microemulsion. It was found that certain properties as size particle and water absorption capacity were influenced by the synthesis conditions.

* Graduation Project to qualify for the degree in chemical engineering.

** Faculty of Physical and Chemical Engineering, Chemical Engineering Department. Director: PhD. Gustavo E. Ramírez Codirector: Álvaro Ramírez García.

INTRODUCCIÓN

El auge de los materiales inteligentes ha alcanzado niveles de carácter mundial, estos constituyen un grupo de compuestos capaces de transformar sus propiedades físicas o químicas de forma rápida en respuesta a un estímulo externo (temperatura, pH, campo eléctrico o magnético, humedad) [1]. Dentro de esta gama se encuentran los hidrogeles; materiales poliméricos que presentan características particulares: son insolubles en agua pero hidrófilos, blandos y elásticos [2]. Estos poseen una estructura conformada por una red tridimensional de cadenas flexibles las cuales permiten su hinchamiento en presencia de agua, sin embargo, este mismo arreglo estructural no permite que se disuelva en agua o pierda su forma. La “inteligencia” del hidrogel consiste en que su capacidad de hinchamiento se modifica ante un estímulo externo, como por ejemplo los “hidrogeles termosensibles” que responden ante cambios de temperatura.

En este trabajo se estudió el Poli N-isopropilacrilamida (PNIPAM), un polímero cuyas características lo convierten en un hidrogel termosensible capaz, no solo de absorber agua, sino de liberarla según su temperatura de solución crítica más baja (LSCT). La LSCT reportada para el PNIPAM es alrededor de 32°C [3]. A temperatura ambiente los hidrogeles de PNIPAM pueden hincharse completamente en agua y colapsar al llegar a su LSCT, de ahí que la dualidad de su comportamiento hidrófilo-hidrófobo, y lo cerca que se encuentra su LSCT a la temperatura del cuerpo humano, hagan del PNIPAM un polímero con un gran potencial en la biotecnología y en aplicaciones biomédicas [4]. El estudio del PNIPAM ha ido evolucionando desde que S. Hirotsu, Y. Hirokawa, T. Tanaka y sus colaboradores publicaron su primera investigación en el año de 1987 [5], en años recientes numerosas investigaciones han centrado su atención en este material, atribuyéndole, actualmente, diversas aplicaciones tales como: reguladores en la

liberación de fármacos, biosensores, injertos y platos inteligentes para cultivos celulares [6-7].

Este trabajo de investigación busca contribuir a entender como las propiedades del PNIPAM son influenciadas por el método de síntesis. En concordancia, se realizan tres métodos de polimerización del PNIPAM: la fotopolimerización, microemulsión inversa (agua-en-aceite) y un método nuevo propuesto en este trabajo que consiste en la combinación entre los métodos de síntesis por microemulsión inversa y la fotopolimerización. El método de síntesis propuesto busca producir hidrogeles de tamaño nanométricos con un tiempo de reacción corto, es decir, busca tomar las ventajas que por separado tienen los métodos de síntesis nombrados anteriormente. En los polímeros obtenidos por cada método se midió la capacidad de hinchamiento, tamaño de partícula y LCST [8]; encontrándose un cambio significativo en estas propiedades. Este trabajo abre una nueva línea de investigación del Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander, que busca explorar materiales poliméricos destinados a la separación de fases a partir del PNIPAM, enfocándose en su síntesis y en su respectiva caracterización.

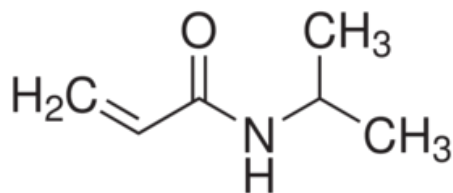
El desarrollo de este trabajo consta de un marco teórico donde se explica brevemente las características del Nipam y de su polímero, así como sus métodos de síntesis. Adicionalmente, se presentan los métodos experimentales describiendo cada mecanismo de reacción y se muestra la respectiva caracterización de los polímeros obtenidos. En la siguiente sección se analizan los resultados y finalmente un último capítulo de conclusiones y recomendaciones.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 HIDROGEL DE POLI N-ISOPROPILACRILAMIDA *PNIPAM*

Un hidrogel es un material que está formado por dos o más componentes, uno de los cuales es agua [9]. El agua ingresa a la estructura del gel debido a su afinidad con los grupos funcionales presentes en su unidad fundamental. Estos hidrogeles presentan características en común sin importar el componente que los forman; entre éstas se encuentran su insolubilidad en agua, elasticidad y baja resistencia mecánica. Adicionalmente, el hinchamiento de los hidrogeles en presencia de agua se manifiesta en un aumento considerable de volumen hasta alcanzar un equilibrio físico [8].

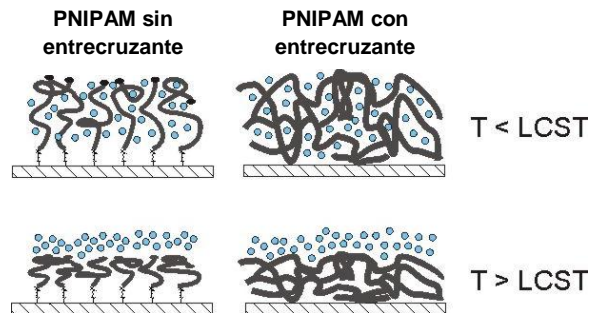
Figura 1. Molécula Nipam.



Fuente: [10]

Uno de los monómeros más utilizados en la fabricación de estos hidrogeles es el N-isopropilacrilamida o Nipam (Figura 1) [11], que al formar el hidrogel de Poli (N-Isopropilacrilamida) o PNIPAM tiene la propiedad de ser termosensible, es decir, que responde a cambios de temperatura, lo cual ocasiona que este material modifique su naturaleza hidrófila a hidrófoba cuando supera una temperatura conocida como temperatura crítica de miscibilidad inferior o LCST por sus siglas en inglés, que para el PNIPAM es de alrededor 32 °C (Figura 2).

Figura 2. Cambio de comportamiento del PNIPAM según su LCST.



Fuente: [12]

Lo cerca que se encuentra su LCST a la temperatura del cuerpo humano, hace del PNIPAM un polímero con un gran potencial en la biotecnología y en aplicaciones biomédicas [4], por lo que numerosas investigaciones han centrado su atención en este material, atribuyéndole, actualmente, diversas aplicaciones tales como: reguladores en la liberación de fármacos, biosensores, injertos y platos inteligentes para cultivos celulares [6-7].

El potencial de hinchamiento propio del hidrogel generado a partir del Nipam se debe a la amida secundaria presente en su estructura; ya que esta es de carácter hidrofílico debido a que posee electrones libres que permiten la formación de puentes de hidrógeno con la molécula de agua. Una vez que la temperatura del hidrogel supera su LCST, la energía de las vibraciones supera a las de las uniones entre compuestos, ocasionando la liberación del agua.

Cabe resaltar que la acrilamida es soluble en agua, lo cual provoca que el monómero sea, contrario a su polímero, completamente soluble en este compuesto, siendo esta una característica fundamental en los métodos de polimerización aplicada al Nipam. Esta propiedad se empieza a perder una vez sintetizado el hidrogel, ya que se forman cadenas carbonadas las cuales anulan el efecto de ese grupo funcional. De igual manera, existen compuestos conocidos

como entrecruzantes, que permiten la unión entre cadenas poliméricas, lo que evita su disolución en el agua.

1.2 POSIBILIDADES DE REACCIÓN

Se han realizado múltiples estudios de diferentes rutas de polimerización del Nipam[13-15], en las que optimizan desde el tiempo de reacción hasta el tamaño de partícula, pasando por la co-polimerización en la cual se mejoran las propiedades mecánicas del hidrogel generando así, materiales que responden a características especiales de uso, ya sea en el área de la ingeniería o en el campo médico donde ya están bien posicionados.

Entre los métodos de reacción más utilizados se encuentran por solución y por microemulsión, tanto directa o aceite en agua (o/w) como inversa o agua en aceite (w/o), y la fotopolimerización que es una alternativa que reduce las condiciones termodinámicas del sistema así como el tiempo de reacción.

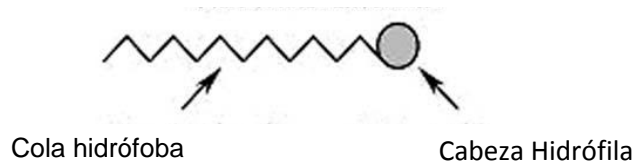
1.2.1 POLIMERIZACIÓN POR MICROEMULSIÓN

Las microemulsiones son sistemas que contienen, como mínimo, una mezcla de tres sustancias fundamentales las cuales son agua, aceite y emulsificante. Las microemulsiones en las cuales el agua es la fase continua del sistema se conocen como directas o aceite en agua (o/w), haciendo relación a la fase dispersa del mismo. Por otro lado, si la fase que predomina en la mezcla es el aceite se le da el nombre de inversa o agua en aceite (w/o) [16].

El emulsificante es el encargado de reducir la tensión superficial existente entre los otros dos componentes generando así, una microemulsión termodinámicamente estable. Esta estabilidad es macroscópicamente homogénea pero microscópicamente heterogénea, debido a la presencia de partículas de

tamaño nanométrico conocidas como micelas [17], la cual es la característica más importante de este método de polimerización.

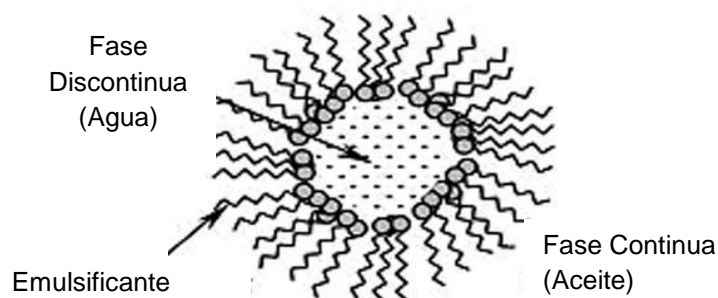
Figura 3. Emulsificante



Fuente: [18]

Las micelas son moléculas que poseen en su estructura grupos hidrófobos e hidrófilos (Figura 3), dependiendo del surfactante y del tipo de microemulsión que se esté empleando. Las micelas van a poseer núcleos de cadenas carbonatadas con colas hidrófilas si se encuentran en una fase continua de agua, mientras que si el medio está constituido en mayor parte por el aceite (microemulsión inversa), las cadenas hidrófobas estarán hacia afuera y las hidrófilas formaran el centro de esta (Figura 4). En la síntesis por microemulsión inversa, el monómero por su afinidad con el agua quedará atrapado dentro de la micela. La micela con el monómero actúa como un nano-reactor donde la polimerización ocurre. El tamaño final del polímero dependerá del tamaño de las micelas formadas durante el proceso de reacción.

Figura 4. Microemulsión Inversa



Fuente: [18]

La reacción que toma lugar en las microemulsiones y, que a su vez es generada por radicales libres, consta de tres etapas[19]. En primer lugar, se encuentra la iniciación, la cual es generada por la presencia de un iniciador soluble en agua, el que al ser activado térmicamente genera radicales libres, los cuales entran en la micela desatando así la formación de cadenas crecientes de polímero.

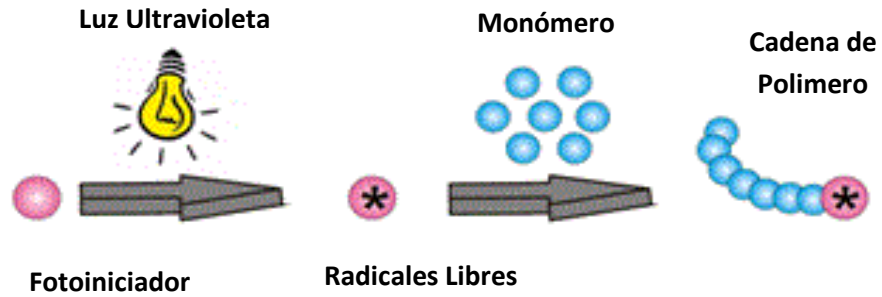
Una vez iniciada la polimerización se llega a la etapa de propagación, en la cual la cadena polimérica crece hasta que otro radical entra en la micela provocando una transferencia de electrones, dando lugar a la etapa de finalización, proceso en el que algunas micelas presentan en su interior monómero, cadenas crecientes y cadenas de polímero[20].

1.2.2 FOTOPOLIMERIZACIÓN

La fotopolimerización sigue un esquema general de reacción propio de los procesos de polimerización. El monómero debe ser iniciado para formar una especie capaz de ser polimerizado, después sigue la propagación de las mismas para formar una cadena polimérica y, por último, se finaliza este proceso de crecimiento.

Existen dos mecanismos de iniciación diferentes relacionados con este método, uno por radicales libres y otro por iniciación catiónica. La iniciación por radicales libres, empleada en el desarrollo de este proyecto, puede ser formada a partir, del uso de un haz de electrones u otros medios que sean capaces de generar iones en monómeros etílicos insaturados, o ya sea por el uso de radiación ultravioleta y un fotoiniciador, el cual será degradado en presencia de dicha radiación para formar los radicales libres, los cuales dan inicio al proceso de polimerización. En el caso de la iniciación catiónica, esta es llevada a cabo por medios fotoquímicos que requieren el uso de un fotoiniciador que se descompondrá para formar ácidos de Lewis o Bronsted, los cuales ocasionan el inicio de la polimerización [21].

Figura 5. Mecanismo de fotopolimerización



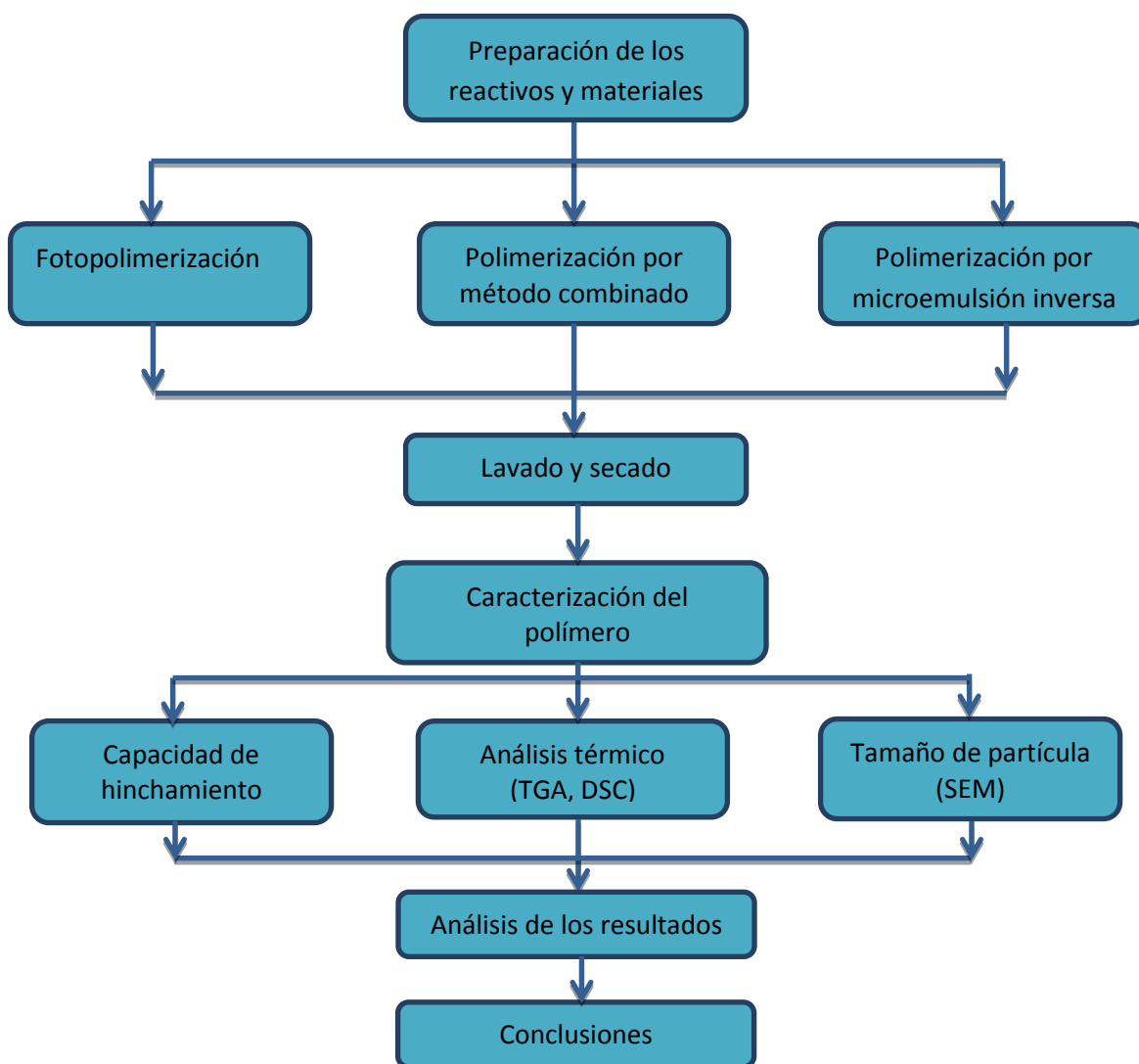
Fuente: [22]

Cuando la fotopolimerización se va a realizar por radicales libres empleando luz ultravioleta se debe tener en cuenta la longitud de onda de la misma ya que, en este mecanismo, la longitud de onda del haz de luz debe ser el adecuado para que, a la hora de entrar en contacto con el fotoiniciador, éste entre en resonancia y pueda generar los radicales libres necesarios para desencadenar la reacción (Figura 5) [23].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Figura 6 se observa de forma general la metodología desarrollada durante la realización del proyecto. Esta se divide en etapas, las cuales pretenden mostrar la forma secuencial empleada y que permitió alcanzar los objetivos trazados, comenzando con la síntesis del PNIPAM hasta su respectiva caracterización.

Figura 6. Metodología para la síntesis y caracterización del Poli N-Isopropilacrilamida PNIPAM.



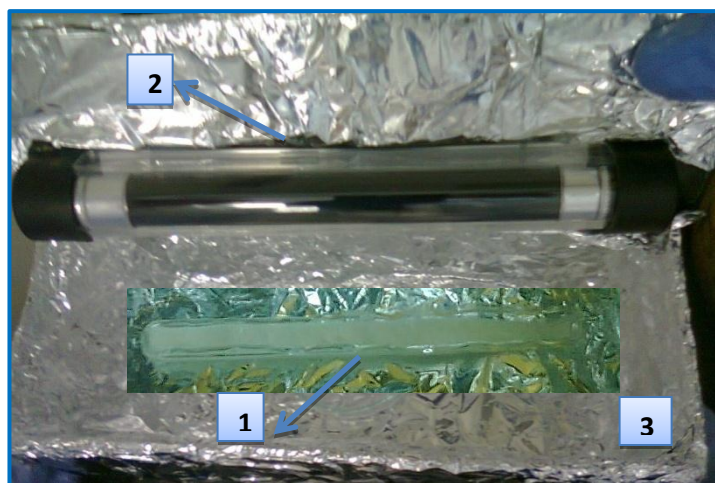
Fuente: Autores

2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.2.1 Reactivos y materiales

Para la preparación de los diferentes sistemas de reacción se empleó N-Isopropilacrilamida al 97% como monómero soluble en agua (Aldrich) y N, N'-Metilenbis(acrilamida) (MBA) como entrecruzante (Aldrich) al 99% de pureza. Para la fotopolimerización se utilizó IRGACURE como fotoiniciador (Aldrich) con un 98% de pureza, agua destilada como fase continua y una lámpara microbiológica UV con una longitud de onda de 366 nm (Merck), además se recurrió a un montaje a partir de un reactor de vidrio dentro de una caja negra Ver figura 7.

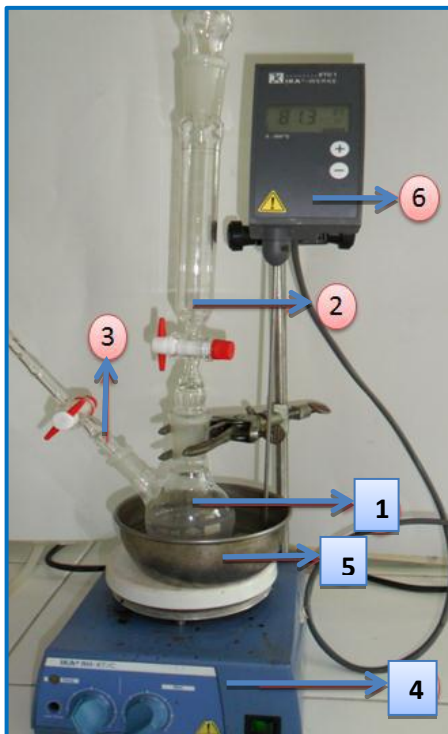
Figura 7. Montaje utilizado para la Fotopolimerización. 1. Reactor de vidrio; 2. Lámpara UV; 3.Caja aislada.



Fuente: Autores

En el caso de la microemulsión inversa el agua destilada sirvió como fase dispersa en la cual se encontraban disueltos el monómero, el entrecruzante y Persulfato de Potasio KPS (Merck) 99% como iniciador. Para la fase continua se utilizó aceite de cocina marca Premier y SPAN 80 (Aldrich) 100% como emulsificante, la reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de dos bocas de 100 ml de capacidad Ver figura 8.

Figura 8. Montaje utilizado para la polimerización por microemulsión inversa. 1. Reactor de vidrio de 100 ml; 2. Bureta dosificadora de monómero; 3. Válvula dosificadora para entrada de nitrógeno, 4. Plancha de calentamiento, 5. Baño de agua, 6. Termocupla.



Fuente: Autores

2.2.2 Polimerización

En este trabajo se lleva a cabo la polimerización del Nipam en tres diferentes formas. Por fotopolimerización, por microemulsión inversa y por un denominado método combinado, el cual combina ambos mecanismos de reacción.

2.2.2.1 Fotopolimerización

Se formó una solución acuosa la cual contiene Nipam, fotoiniciador (IRGACURE) y, en la mayoría de las mezclas, entrecruzante (MBA). Las mezclas se realizaron bajo las mismas condiciones, las cuales son presentadas en la Tabla 1. Los porcentajes de agua y Nipam se mantuvieron constantes según la bibliografía examinada [21].

Tabla 1. Formulación de las soluciones de la Fotopolimerización

Composiciones y condiciones de reacción	Valores
Agua	7 veces el peso del monómero.
Nipaam	12,28 % peso
Fotoiniciador	2 % en peso
Entrecruzante	0% - 4% en peso con respecto al Nipaam
Tiempo de reacción (min)	20
Temperatura (°C)	28

Fuente: Autores

El siguiente protocolo de fotopolimerización se basó en estudios similares reportados en la literatura [23].

1. Se pesaron las cantidades establecidas de los materiales a usar.
2. Se preparó la solución acuosa que contiene todos los reactivos y la misma se agitó para obtener una mezcla completamente homogénea.
3. Se realizó una purga con nitrógeno durante 2 minutos a temperatura ambiente, con el fin de eliminar el oxígeno presente para evitar reacciones colaterales.
4. Se llevó al reactor, donde se pone en contacto con la luz emitida por la lámpara UV, se deja reaccionar por 20 minutos.
5. Se recuperó el polímero lavándolo con agua destilada para eliminar el monómero que no reaccionó. (Anexo A).

2.2.2.2 Microemulsión Inversa.

La fase discontinua (acuosa) además del agua, contenía Nipam e iniciador (KPS). Por otro lado, la fase continua estaba conformada por aceite y emulsificante (Span

80). Las composiciones empleadas son mostradas en la Tabla 2. Estas fueron empleadas según la literatura [24-25]

Tabla 2. Composiciones de las microemulsiones

Composiciones y condiciones de reacción	Valores (% en peso)
Fase continua (aceite)	57,4 %
Fase discontinua (agua)	14,29%
Nipam	5,71%
Iniciador	2% respecto al Nipam
Emulsificante	22,6%
Entrecruzante	0% / 2% respecto al Nipam
Tiempo reacción (h)	8
Temperatura (°C)	80

Fuente: Autores

El protocolo seguido es el siguiente:

1. Se calentó agua hasta los 80 °C, con el fin de servir como baño para la mezcla a reaccionar.
2. Se pesó el emulsificante y el aceite para formar la fase continua y se agrega al reactor.
3. Se mezcló agua destilada con el Nipam, el entrecruzante y el iniciador para formar la fase dispersa.
4. Se purgó con nitrógeno por 10 minutos, tanto la fase acuosa como la fase continua para eliminar el oxígeno y así, evitar reacciones indeseadas.
5. Se dejó caer gota a gota la fase dispersa dentro del reactor, y se deja reaccionar por 8 horas.
6. Se recuperó el polímero obtenido según el procedimiento descrito en el anexoA

2.2.2.3 Método Combinado

Este mecanismo de polimerización no ha sido reportado en la literatura, es un método innovador y propuesto que recibió su nombre ya que se combinó los métodos de microemulsión inversa y fotopolimerización, para su desarrollo. Se realizó una microemulsión en donde la fase continua está conformada por aceite y emulsificante (Span 80). La fase discontinua estaba formada por agua destilada, Nipam y el fotoiniciador (IRGACURE). Las composiciones empleadas fueron las mismas a las mostradas en la Tabla 2, siendo la naturaleza del iniciador el único cambio realizado, en cuanto a compuestos se refiere. El protocolo que se estableció es:

1. Se pesó el emulsificante y el aceite para formar la fase continua y se agregó al reactor.
2. Se mezcló agua destilada con el Nipam, el entrecruzante y el fotoiniciador para formar la fase dispersa.
3. Se purgó con nitrógeno por 10 minutos, tanto la fase acuosa como la fase continua para eliminar el oxígeno y así, evitar reacciones indeseadas.
4. Se dejó caer gota a gota la fase dispersa dentro del reactor, y se dejó en agitación por 1 minuto para alcanzar la microemulsión.
5. La microemulsión fue llevada al mismo reactor de la fotopolimerización, donde se puso en contacto con la luz emitida por la lámpara UV, se dejó reaccionar por 40 minutos.
6. Se recuperó y se lavó el polímero según el anexo A.

2.2.3 Caracterización del polímero.

2.2.3.1 Capacidad de Hinchamiento. Se tomó una muestra del polímero completamente seco y se pesó, luego se introdujo en agua destilada. Transcurridos dos minutos se retiró de ésta y se secó su superficie con papel

absorbente para pesarla nuevamente; una vez pesada la muestra se volvió a introducir en agua por dos minutos más. Este proceso se realizó hasta que el peso de la muestra hinchada alcanzó un peso constante.

2.2.3.2 Análisis térmico

Las pruebas se realizaron con las muestras hinchadas con agua.

2.2.3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta medición se realizó con el fin de determinar las propiedades térmicas del polímero, mediante el registro continuo de la variación de la masa en función del aumento de la temperatura. El equipo empleado para tal fin fue un Analizador Termogravimétrico TA2050. Muestras de 12 mg fueron puestas en un equipo de termogravimetría. Se empleó un rango de temperatura desde 25 °C hasta 300 °C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, en una atmósfera de nitrógeno, con el fin de evitar una degradación termo oxidativa. La medición se realizó dos veces con el fin de garantizar la reproducibilidad en los resultados.

2.2.3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó con el fin de determinar la temperatura de transición en la cual el polímero cambia de hidrófilo a hidrófobo (LCST). Esto se hace registrando la variación de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura. La muestra se analizó por un equipo de calorimetría diferencial TA instruments Q10. El rango de temperaturas va desde 10 hasta 150 °C bajo una atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

2.2.3.3 Tamaño de partícula

Se empleó microscopia electrónica de barrido (SEM) como método para determinar el tamaño de partícula de las muestras. Para tal fin, se irradia un haz de electrones de alta energía el cual interactúa con la muestra, permitiendo mostrar estructuras de tamaño nanométrico. Las muestras se pasaron por un microscopio Quanta FEG 650 con tecnología de emisión de campo (Schottky Field Emission Gun).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 PNIPAM Obtenido

El Poli N-Isopropilacrilamida se sintetizó por tres mecanismos diferentes, siguiendo un protocolo particular en cada uno de estos, el cual permitió obtener un polímero determinado para cada caso. Dichos polímeros se muestran a continuación en las figuras 9,10 y11.

Figura 9. PNIPAM sintetizado mediante fotopolimerización. 1. PNIPAM sin entrecruzante. 2. PNIPAM con entrecruzante



Fuente: Autores

Figura 10. PNIPAM sintetizado mediante método combinado. 1. PNIPAM sin entrecruzante. 2. PNIPAM con entrecruzante



Fuente: Autores

Figura 11. PNIPAM sintetizado mediante microemulsión inversa. 1. PNIPAM sin entrecruzante. 2. PNIPAM con entrecruzante



Fuente: Autores

Del PNIPAM obtenido por fotopolimerización se pudo observar experimentalmente un polímero con mejores propiedades mecánicas al compararlo con el PNIPAM obtenido por los otros métodos de síntesis empleados, esto debido al hecho de que las demás muestras tendían a disolverse una vez estaban en el agua.

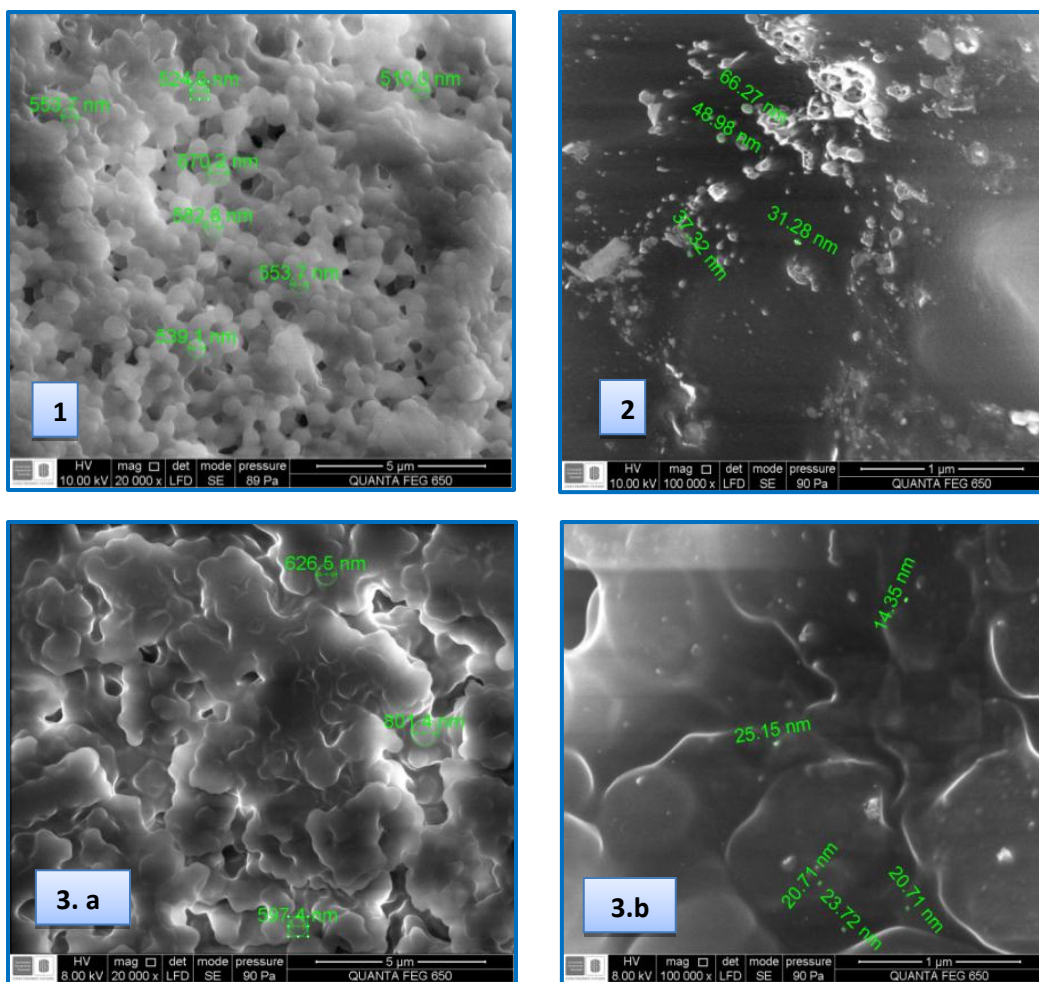
La conversión, analizada experimentalmente, alcanzada por la fotopolimerización es mayor, ya que la cantidad del material obtenido por este método fue superior a las otras dos. Seguido por el método combinado y por último la microemulsión inversa, lo que indica que la polimerización promovida por luz UV presenta altos grados de conversión.

Por último, el tiempo de reacción fue considerablemente menor tanto en la fotopolimerización como en el método combinado, ya que en estos fue de 20 y 40 minutos respectivamente, mientras que por microemulsión inversa fue de 8 horas. Esta diferencia es causada por el efecto del iniciador, ya que la luz UV al incidir sobre el fotoiniciador lo activa más rápido con respecto al efecto de la temperatura sobre un iniciador térmico.

3.2 Tamaño de partícula

Mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), se pudo observar la estructura de los polímeros entrecruzados obtenidos por cada uno de los métodos de síntesis, así como el tamaño de partícula.

Figura 12. SEM PNIPAM. **1.** PNIPAM por fotopolimerización. **2.** PNIPAM por Método combinado **3.a** PNIPAM por Microemulsión inversa macrogel **3.b** PNIPAM por Microemulsión inversa al interior del macrogel



Fuente: Autores

Para el polímero realizado por fotopolimerización (figura 12.1), se puede observar una estructura en donde las cadenas del PNIPAM están formando una red tridimensional debido a los enlaces químicos formados por la presencia del entrecruzante, además de identificarse las uniones entre monómeros, las cuales llegan al orden de los 500 a 600 nanómetros.

En lo que concierne al PNIPAM obtenido por microemulsión inversa se puede observar un macrogel nanoestructurado similar a una red dendrítica donde las nanopartículas se encuentran atrapadas dentro del mismo. La macroestructura puede ser observada en la imagen 12.3a, mientras que las partículas de tamaño nanométrico que las conforman se ven en la figura 12.3b. Una posible explicación es que en una microemulsión las fases se vuelven heterogéneas a nivel macromolecular gracias al efecto del emulsificante, ya que reduce la tensión superficial existente entre el agua y el aceite, dando lugar a reacciones de polimerización tanto en la fase dispersa como en la continua.[25].

Finalmente, el material obtenido por el método combinado (figura 12.b) presenta, partículas de tamaño nanométrico ubicadas en un mismo plano, es decir, sin formar parte de una macroestructura. Este resultado es diferente al obtenido por el método de síntesis por microemulsión inversa a pesar de la presencia de las mismas dos fases. Esto puede ser efecto de la luz UV, la cual pudo desestabilizar el efecto del emulsificante a nivel macro pero sin afectarlo a escala nanométrica como se puede observar en la figura 12.2.

3.3 Capacidad de Hinchamiento

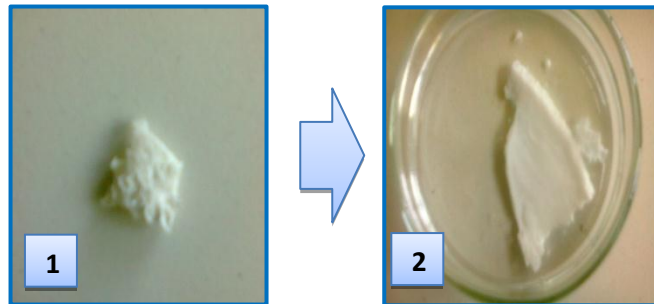
La capacidad de absorción de agua o capacidad de hinchamiento fue determinada mediante la siguiente ecuación:

$$\%H = \frac{W_{\text{seco}} - W_{\text{humedo}}}{W_{\text{seco}}} * 100; \text{ Donde:}$$

W_{seco} = Polimero seco; W_{humedo} = Polimero tras absorber agua

Las medidas eran tomadas cada 2 minutos hasta que la muestra alcanzaba un peso constante (Figura 13), los datos registrados se encuentran en el anexo E.

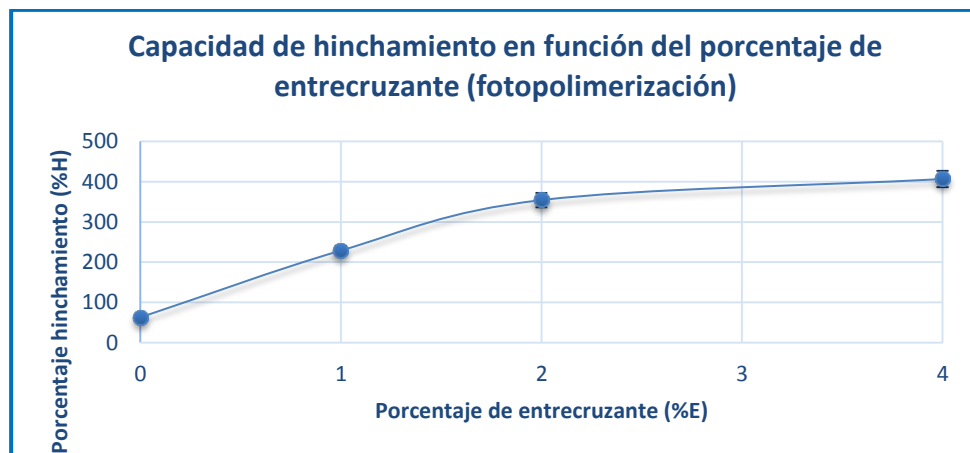
Figura 13. Hinchamiento PNIPAM. 1. PNIPAM seco 2. PNIPAM hinchado



Fuente: Autores

Los porcentajes de absorción de agua obtenidos para el material realizado por fotopolimerización se muestran en la figura 14.

Figura 14. Capacidad hinchamiento PNIPAM sintetizado por fotopolimerización según porcentaje de entrecruzante



Fuente: Autores

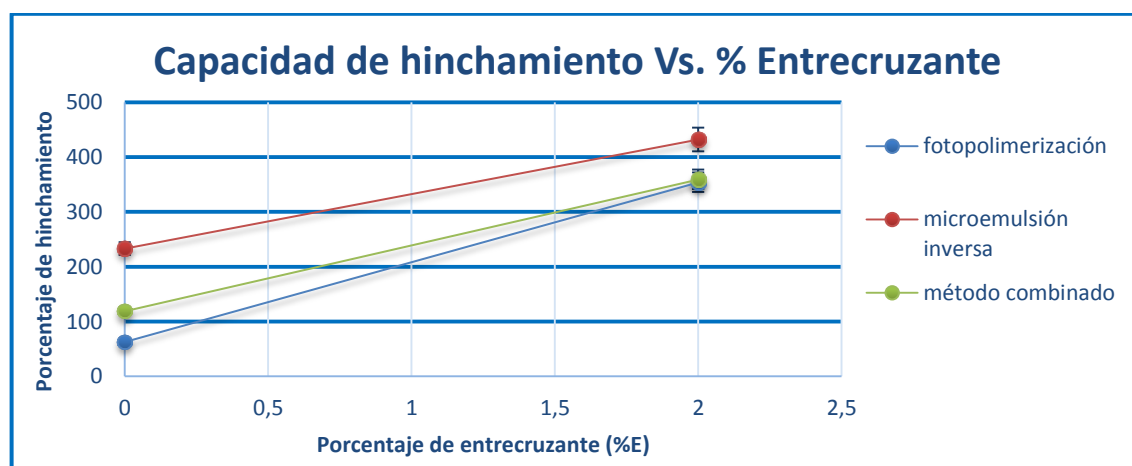
Como se puede apreciar en la gráfica anterior, la capacidad de hinchamiento es directamente proporcional a la cantidad de entrecruzante en el polímero, ya que sin éste, el material únicamente absorbe el 50% de su peso seco mientras que con un 4% de entrecruzante alcanza un porcentaje de hinchamiento del 400% de su peso inicial, siendo éste un aumento significativo en una propiedad representativa del material.

La diferencia en la capacidad de absorción de agua según la cantidad de entrecruzante empleada se debe al hecho de que al ser formada una red tridimensional (entrecruzada), los enlaces físicos existentes en la estructura permiten el desdoblamiento de las cadenas, lo que conlleva a un aumento en el área que puede ser, potencialmente, llenada por el solvente; en este caso, agua.

Al observarse una diferencia de hinchamiento marcada entre el polímero obtenido sin entrecruzante y el que posee 2% de entrecruzante se escogieron estas 2 composiciones para la polimerización en microemulsión inversa y por el método combinado. Además, se pudo observar que el polímero alcanzaba el punto de máximo hinchamiento a los 40 minutos por lo cual, para el PNIPAM obtenido por los otros métodos, se determinó la capacidad de hinchamiento pesando el polímero seco y volviendo a medir su peso 1 hora después de estar en agua.

Basado en lo anterior, los porcentajes de hinchamiento del PNIPAM polimerizado mediante los tres sistemas de reacción se observan en la figura 15.

Figura 15. Capacidad hinchamiento PNIPAM



Fuente: Autores

Como se puede observar en la gráfica, cuando no hay entrecruzamiento, los polímeros obtenidos mediante fotopolimerización poseen una menor capacidad de absorción de agua que los polímeros sintetizados por microemulsión inversa y por el método combinado. Este resultado se podría explicar por la diferencia de tamaños de las partículas sintetizadas. Los polímeros sintetizados por microemulsión inversa y por el método combinado poseen partículas nanométricas mientras que el polímero sintetizado por fotopolimerización es una macromolécula. Las nanopartículas presentan un área superficial por unidad de masa mayor a la de una macromolécula y con esto una energía superficial más grande que las partículas de mayor tamaño presentes en el PNIPAM fotopolimerizado. Por esta razón, las nanopartículas tienden a disminuir su energía superficial, aumentando su tamaño, absorbiendo agua, de ahí, la mayor capacidad de hinchamiento que presentan hidrogeles nanoparticulados frente a los de mayor tamaño.

Sin embargo, pese a la estructura nanométrica presente en el polímero sintetizado por método combinado, se puede apreciar que no existe una diferencia marcada, respecto a la capacidad de hinchamiento de este con 2% de entrecruzante y el realizado por fotopolimerización. Lo anterior debido, posiblemente, a la existencia

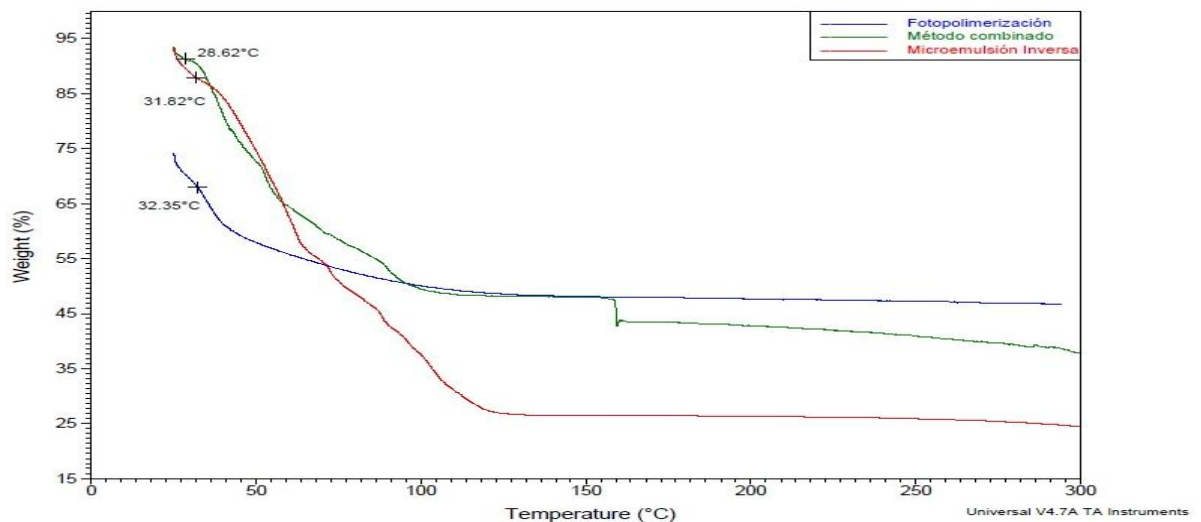
de aceite remanente del proceso de síntesis en el interior del hidrogel, lo que disminuye su capacidad de absorción.

3.4 Análisis térmico

3.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Por medio de esta prueba se pudo determinar la pérdida de peso del material en función de la temperatura, así como un primer indicio del valor de LCST propio del PNIPAM, la cual se aprecia en el cambio de la pendiente de cada una de las curvas de pérdida de peso (Figura 16).

Figura 16. Termograma PNIPAM 2% entrecruzante según el método de síntesis



Fuente: Autores

Al analizar la gráfica, se puede observar que para las tres muestras existe una disminución en el peso a partir del rango de temperaturas de 28 a 33 °C, esto se debe a la temperatura de transición (LCST) presente en el polímero y la cual le da su propiedad de *material inteligente*. Esta caída se empieza a volver constante a

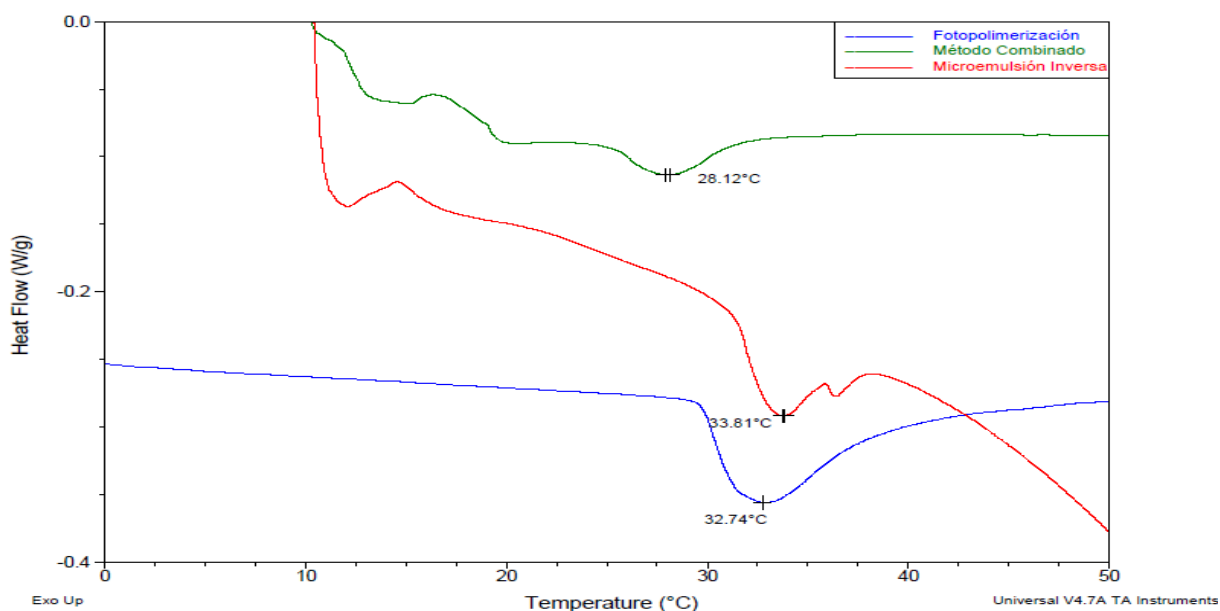
temperaturas cercanas a los 100 °C, ya que es la temperatura normal de ebullición del agua, sustancia presente en el PNIPAM hinchado.

Por otro lado, al analizar el termograma se observa que a una temperatura de 300 °C, las tres muestras no exhiben ningún tipo de descomposición térmica, lo que señala que este material presenta una buena resistencia térmica.

3.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Este análisis térmico se usó para determinar la temperatura de transición del material, es decir su LCST.

Figura 17. DSC PNIPAM 2% entrecruzante según el método de síntesis



Fuente: Autores

De la gráfica dada por el DSC, se puede observar claramente la LCST de cada polímero según la liberación de energía, correspondiendo al rango reportado para el PNIPAM [3] obtenido por fotopolimerización y microemulsión inversa. Para el

caso del método combinado se aprecia un pico de liberación de energía a los 28 °C, el cual se sale del rango reportado, esto consecuencia de la posible presencia de remanentes de aceite del proceso de síntesis dentro de la estructura del polímero, ya que esta sustancia al ser hidrofóbica causa un efecto contrario al del PNIPAM, reduciendo así la temperatura de transición[26].

En el caso de la microemulsión inversa y el método combinado se observa una caída con un pico en, aproximadamente, 12 °C. Esto puede ser efecto del emulsificante libre presente en el polímero, ya que esta temperatura posiblemente sea un punto de transición de este compuesto [27].

En lo que respecta a la curva de la microemulsión inversa se aprecia una segunda caída a partir de los 15 °C, la cual está relacionada con la presencia del iniciador, ya que este está intentando generar una reacción de polimerización a medida que la temperatura se eleva pero sin éxito alguno, debido a que el KPS se disocia a partir de los 80 °C, lo que hace suponer que está pendiente llegara hasta dicho punto y después tendera a subir [28].

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron hidrogeles de PNIPAM mediante tres métodos diferentes: fotopolimerización, microemulsión inversa y un método nuevo propuesto que consiste en la combinación del método de fotopolimerización y microemulsión inversa. En los métodos de síntesis donde ocurre una fotopolimerización, el tiempo de reacción y la capacidad de hinchamiento del hidrogel final es menor con respecto al método de síntesis por microemulsión inversa donde no hay fotopolimerización.
- El nuevo método de síntesis propuesto en este proyecto produce hidrogeles de tamaño nanométricos con tiempos de reacción cortos, tomando las ventajas de los métodos de síntesis por microemulsión inversa y fotopolimerización, respectivamente. El hidrogel de PNIPAM sintetizado por el método propuesto en este trabajo tiene una menor LCST debido a la presencia de agentes inhibidores (aceite) y mayor capacidad de hinchamiento respecto al PNIPAM por fotopolimerización.
- Se comprobó que dependiendo del método de síntesis empleado se puede sintonizar las propiedades de los polímeros sintetizados. Específicamente, se sintetizaron hidrogeles de diferente tamaño de partícula comprobándose que las partículas nanométricas presentes en los polímeros obtenidos por el método combinado y microemulsión inversa, mejoran la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles de PNIPAM, debido a su alta energía superficial por unidad de masa.

RECOMENDACIONES

- Mejorar las propiedades mecánicas del material, a partir de la unión del mismo con otros polímeros creando redes interpenetradas y/o copolímeros.
- Aumentar la temperatura de transición (LCST) propia del PNIPAM mediante la adición de moléculas hidrofílicas con el fin de evaluar su uso en la separación de sistemas agua-aceite.
- Evaluar el comportamiento del material a la hora de entrar en contacto con solventes polares diferentes del agua.

BIBLIOGRAFÍA

[15]ALLI A.; HAZER B. Poly(N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol. European Polymer Journal. Abril de 2008. p. 1701-1713.

[20]ARAVENA, Rosa; ROJAS, Pamela. Síntesis y propiedades de polímeros hidrofílicos: efecto ligando de las cadenas laterales en el proceso de formación de complejos en solución acuosa. Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago de Chile 2005.

[25]CORTES, J.A; PUIG, J.E; MORALES,J.A; MENDIZABAL, E. Hidrogeles Nano estructurados Termosensibles Sintetizados Mediante Polimerización En Microemulsión Inversa. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 10, No. 3 (2011). Pág, 513-520.

[10]CUGGINO, J.C.Síntesis de Hidrogeles para su posible aplicación en liberación controlada de drogas. En: Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, 2008.

[9]DYRE, J; HVIDT, S; KRAMER, O. Towards a phenomenological definition of the Term "Gel". Polymer Gels and Networks, 1993. Vol 1. p 5-17.

[13]ELSAEED M.; FARAG K.; MAYSOUR S. Synthesis and Characterization of pH-Sensitive Crosslinked (Nipa-co-AAC) Nanohydrogels Copolymer. En:Journal of applied polymer science (Wiley Online Library). Octubre de 2011.p. 1947-1955.

[8]ESCOBAR J.L., GARCÍA D.M., VALERINO A., ZALDIVAR D., HERNÁEZ E. Y KATIME I. Influencia De La Temperatura Y La Composición De Los Copolímeros

Sobre El Proceso De Hinchamiento En Hidrogeles De Poli-(N-Isopropilacrilamida-Co-N,N,Dimetilacrilamida). En: Revista Iberoamericana de Polímeros, 2003.Vol. 4.

[14]FACUNDO A.; SORIA J.; ROSALES G.; ELIZALDE E.; DÍAZ R.; SAADE H.; LÓPEZ G. Synthesis and Characterization of thermosensitive core-shell polymeric nanoparticles. Springer. Enero de 2011.p. 985-995.

[11]GILÁNYI T., VARGA I., MÉSZÁROS R. Characterisation of monodisperse poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles. The owner societies. Marzo de 2000. P.1973-1977.

[3]HIROKAWA, Y; TANAKA, T. Volume phase transition in a nonionic gel. En: Journal of Chemical Physics, 1984. Vol. 8.

[5]HIROTSU S., HIROKAWA Y., TANAKA T. Volume-phase transitions of ionized *N*-isopropylacrylamide gels. En: Journal of Chemical Physics, 1987.Vol.87

[1]KANAZAWA, H. Development of Novel Thermally Responsible Separation Systems using Functional Polymers.Faculty of Pharmacy, Keio University Shibakoen, JAPAN, 2009. Vol.30 No.1, p. 105–8512.

[2]KATIME, I; KATIME, O; KATIME, D. Materiales Inteligentes: Hidrogeles Macromoleculares. Algunas Aplicaciones Biomédicas. Universidad del País Vasco.

[21]KOLESKE J. Radiation Curing of Coatings. Capítulo 3; pág. 35-37 ASTM International. 2002.

[24]Macková, H; Horák, D; Petrovský, E; Kovářová, J.Magnetic hollow poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N'-methylenebisacrylamide-co-glycidyl acrylate) particles

prepared by inverse emulsion polymerization. Colloid and polymer science. Enero 2013. Volume 291, Issue 1. P. 205-213.

[12]MASAYA, T; YVONNE, J; RÜDIGER, B. Swelling of Composite Films at Interfaces. En: The journal of Physical Chemistry,2010. Vol. 114, p. 2012–2017.

[7]OKANO T; BAE Y.: "Thermo-Sensitive Polymer as on off Switches for Drug Release", Makromol. Chem. Rapid Commun, 1987.Vol. 8, p. 481-485.

[6]OKANO T., YAMADA N., OKUHARA M., SAKAI H., AND SAKURAI Y. Mechanism of cell detachment from temperature-modulated, hydrophilic-hydrophobic polymer surfaces. Biomaterials, 1995.Vol. 16, p. 297–303.

[17]Paul K.; Moulik P. Uses and applications of microemulsions. Current Science. Abril de 2001. Vol. 80; No. 8. p. 990-1001.

[4]PLUNKETT K., ZHU X., MOORE J., AND LECKBAND D. PNIPAM Chain Collapse Depends on the Molecular Weight and Grafting Density.Langmuir, 2006, Vol.22,p.4259-4266.

[19]RAIMOND, B.; CARRAHE, C. Introducción a la Química de Los Polímeros, tercera edición. Editorial reverté S.A, 2002.

[28]SIERRA, I; PEREZ, D; GOMEZ, S; MORANTE, S. Análisis instrumental: Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al Espacio Europeo de Educación Superior. Netbiblio, 2010. p.207-210.

[18]SHIMAA M. ELSAEED, REEM K. FARAG, NERMIEN S. MAYSOUR.Synthesis and Characterization of pH-Sensitive Crosslinked (NIPA-co-AAC) Nanohydrogels Copolymer. En: Egyptian Petroleum Research Institute, 2010. p. 1949.

[27] Sigma-Aldrich; Span 80 Material Safety Data Sheet. [Consultado 30.Abril.2013] Disponible en <<<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS>.

[23] SINGH D.; KUCKLING D.; CHOUDHARY V., ADLER H.; KOUL V. Synthesis and Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide) films by photopolymerization. *Polymers for advanced technologies*, 2006. p. 186-192.

[26] TAUER, K; GAU, D; SCHULZE, S; VOLKEL, A; DIMOVA R. Thermal property changes of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers. *Springerlink*. Enero 3 2009.

[22] YAGCI, Y. Photopolymerization. [En línea]. (2010). [Consultado 15 Marzo.2013]. Disponible en <http://web.itu.edu.tr/~yusuf/index-1.htm>

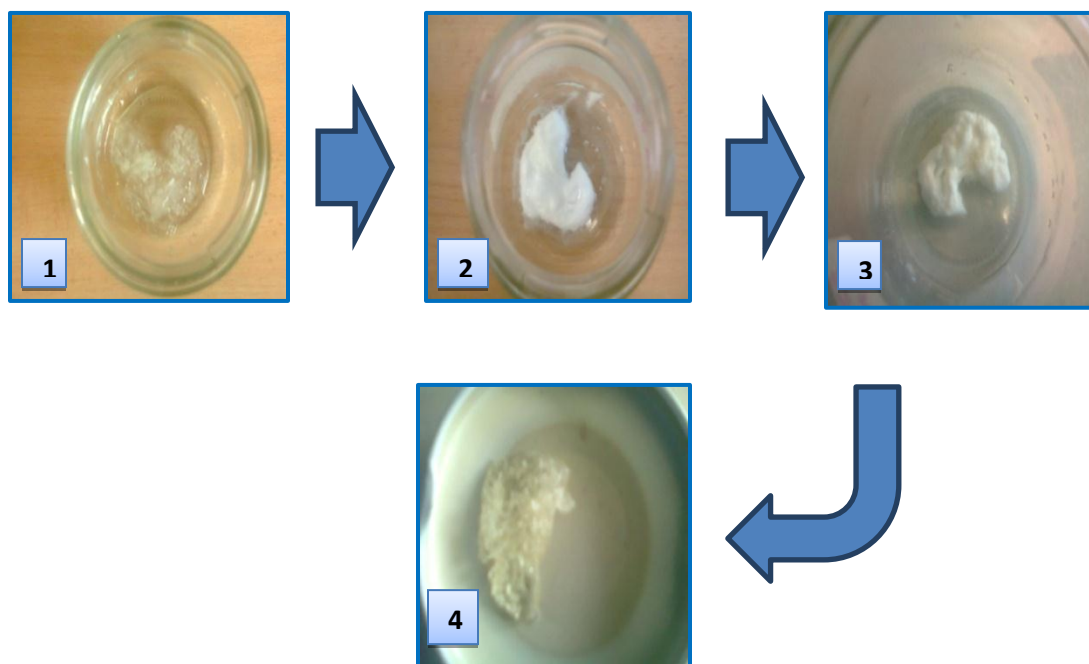
[16] Yong Chow P.; Ming Gan L. Microemulsion Polymerizations and Reactions. *Polymer Particles. Advances in Polymer Science*. Springer-Verlag. Volumen 175. 2005.p. 257-299.

ANEXOS

ANEXO A. Protocolo de lavado y secado PNIPAM

1. El PNIPAM obtenido en cada método se lavó con agua destilada.
2. Una vez lavado se puso en un baño de agua a 42°C por una hora, con el fin de liberar el agua que absorbe en el lavado.
3. Inmediatamente después, se dejó 24 horas en la cabina de extracción.
4. Finalmente para un completo secado se lleva al horno con una temperatura de 90°C hasta mantener un peso constante.
5. Para el polímero obtenido mediante los métodos de microemulsión inversa y combinado, este procedimiento de lavado y secado se realizó 3 veces para garantizar la eliminación del aceite.

Figura A1.PNIPAM en cada etapa del lavado y secado.



ANEXO B. Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría, TGA, es una técnica de análisis térmico en la cual se determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. Básicamente se pueden definir tres tipos de análisis gravimétricos: uno isotérmico; en donde la temperatura se mantiene constante mientras se registran los cambios de masa, otro cuasi isotérmico; en el que la muestra se calienta mientras la masa es constante y se va estabilizando la temperatura a medida que se producen los cambios de masa, y un tercer análisis llamado termogravimétrico dinámico; en el que la muestra se calienta en una atmósfera controlada con una rampa de temperatura previamente fijada. Es este último, el empleado en este trabajo, el cual arroja los resultados mediante un termograma, una gráfica en donde se representa la variación de la masa, en porcentaje de pérdida, en función de la temperatura.

Para este tipo de análisis, en una muestra determinada, la variación de la masa en función de la temperatura, suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo¹.

En el TGA una termobalanza es la encargada de medir continuamente el peso de la muestra, para registrar las pérdidas de masa ocasionadas por el calentamiento. La muestra es puesta en un horno donde la atmosfera es controlada, así como la temperatura del horno, de esta manera los datos producidos por un sensor y las pérdidas de masa registradas son procesados y traducidos por el sistema en forma de termograma.

¹ SIERRA, J; PEREZ, D; GOMEZ, S; MORANTE, S. Análisis instrumental: Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al Espacio Europeo de Educación Superior. Netbiblio, 2010. p.207-210.

ANEXO C. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, es una técnica experimental termo analítica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo establecido, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. Esta técnica presenta un elevado grado de sensibilidad y una rápida velocidad de análisis².

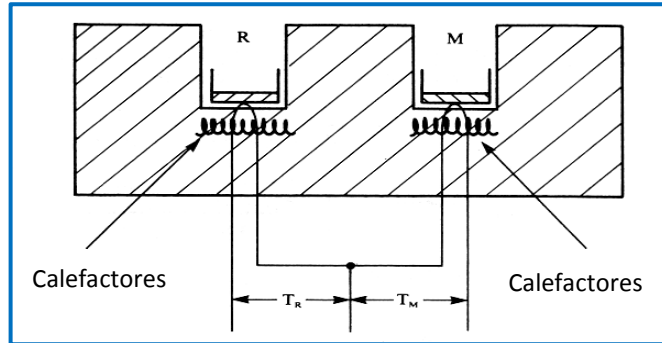
Todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC, por lo cual es empleada para medirla capacidad calorífica aparente, estabilidad térmica de los materiales así como la determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc. Generalmente el DSC se puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Al sufrir los polímeros transiciones térmicas en dicho intervalo de temperatura, el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos.

El funcionamiento general del DSC está basado en dos cápsulas (Figura C1), una contiene la muestra (M) a analizar y la otra está generalmente vacía y es llamada cápsula de referencia (R); cada una posee calefactores individuales y un sistema de control que comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra (T_M) y la referencia (T_R). Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Así, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el

²S. SURINACH, M. D. BARO, S. BORDAS, N. CLAVAGUERA, M. T. CLAVAGUERA-MORA. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. 1992. Vol. 31. p 11

instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas.

Figura C1. Esquema de un aparato de DSC. Figura tomada de: ALBELLA, J.M.; CINTAS, A.M.; MIRANDA, T. y SERRATOSA, J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993



ANEXO D. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos, ya que permite observar las muestras en 3 dimensiones, lo que resulta muy útil a la hora de medir espesores en las muestras. La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido, se deriva en la gran variedad de interacciones que sufre el haz de electrones en el espécimen. Las interacciones pueden dar información relacionada con la composición de la muestra, topografía, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local, entre otros³.

La formación de la imagen se realiza mediante la focalización de una fina fuente de electrones sobre la superficie de la muestra, las cuales barren el material en una serie de líneas y redes, construyéndose así una imagen de la superficie, la cual se ve descrita en un monitor.

La imagen, generalmente, se forma a partir de los electrones secundarios, es decir, cuando el primer haz de energía bombardea la muestra, estos son absorbidos por la misma, la cual refleja una cierta cantidad de ellos con una energía más baja, los cuales forman la apariencia respectiva del material.

Protocolo de medición:

1. Se tomaron las respectivas muestras y se colocaron en cupones especiales para poder realizar la medición (Figura D1).

³M.G. ZEGARRA, S. MONTESINOS. Aplicaciones de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu-10 Al. Programa de doctorado en ciencia de materiales. Universidad de Chile.

Figura D1. Muestras para medición SEM



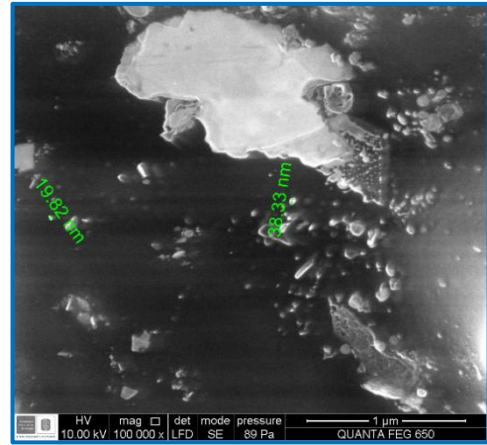
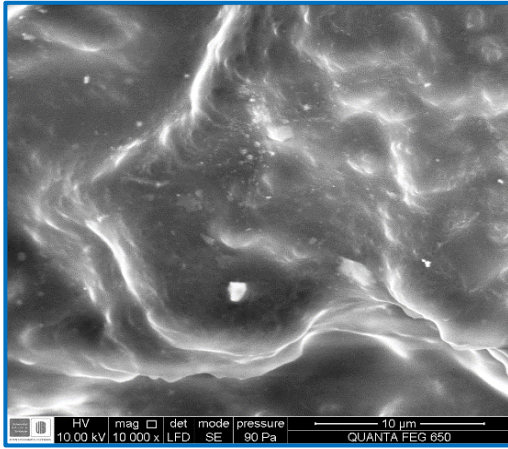
2. Se colocaron las muestras en la platina del microscopio, se cerró el microscopio y se procedió a crear vacío dentro del mismo, con el fin de garantizar la mejor medición posible. (Figura D2)

Figura D2. Muestras en el microscopio



3. Se realizó la evaluación de cada una de las muestras variando de forma gradual la intensidad del haz de electrones, el zoom y la profundidad (espesor) de la medición. Los resultados obtenidos son los siguientes.

c. Método Combinado



ANEXO E. Tablas de datos de los resultados obtenidos

Capacidad hinchamiento polímero por fotopolimerización (Tablas E1-E4)

Tabla E1. PNIPAM 0% entrecruzante

PNIPAM SIN ENTRECruzANTE			
PRUEBA 1	HINCHAMIENTO 1	PRUEBA 2	HINCHAMIENTO 2
0,1169	14,60784314	0,1356	24,06221409
0,1207	18,33333333	0,1468	34,30924062
0,1302	27,64705882	0,1557	42,45196706
0,1362	33,52941176	0,1609	47,2095151
0,1388	36,07843137	0,1735	58,73741995
0,1373	34,60784314	0,175	60,10978957
0,1457	42,84313725	0,18	64,68435499
0,1458	42,94117647	0,1834	67,79505947
0,1484	45,49019608	0,1855	69,71637694
0,1479	45	0,1862	70,3568161
0,1535	50,49019608	0,1899	73,74199451

Tabla E2. PNIPAM 1% entrecruzante

PNIPAM 1% ENTRECruzANTE			
PRUEBA 1	HINCHAMIENTO 1	PRUEBA 2	HINCHAMIENTO 2
0,1988	98,6013986	0,1305	21,62162162
0,2653	165,034965	0,1475	37,46505126
0,2661	165,8341658	0,1571	46,41192917
0,3328	232,4675325	0,1704	58,80708295
0,3224	222,0779221	0,1827	70,27027027
0,3758	275,4245754	0,1921	79,03075489
0,3758	275,4245754	0,2039	90,02795899
0,371	270,6293706	0,2145	99,90680336
0,4346	334,1658342	0,2294	113,7931034
0,4349	334,4655345	0,2234	108,2013048
0,4486	348,1518482	0,2407	124,3243243
0,4228	322,3776224	0,2544	137,0922647
0,4472	346,7532468	0,2571	139,6085741
0,435	334,5654346	0,2604	142,6840634
0,4515	351,048951	0,2729	154,333644

Tabla E3. PNIPAM 2% entrecruzante

PNIPAM 2% ENTRECruzANTE			
PRUEBA 1	HINCHAMIENTO 1	PRUEBA 2	HINCHAMIENTO 2
0,2674	166,0696517	0,3505	253,3266129
0,3182	216,6169154	0,4641	367,8427419
0,4073	305,2736318	0,4691	372,8830645
0,416	313,9303483	0,4828	386,6935484
0,4293	327,1641791	0,4698	373,5887097
0,4639	361,5920398	0,47	373,7903226
0,466	363,681592	0,4672	370,9677419
0,4312	329,0547264	0,495	398,9919355
0,442	339,800995	0,476	379,8387097
0,4542	351,9402985	0,4513	354,9395161
0,485	382,5870647	0,4589	362,6008065
0,4505	348,2587065	0,4611	364,8185484
0,4553	353,0348259	0,4464	350
0,4593	357,0149254	0,4553	358,9717742

Tabla E4. PNIPAM 4% entrecruzante

PNIPAM 4% ENTRECruzANTE			
PRUEBA 1	HINCHAMIENTO 1	PRUEBA 2	HINCHAMIENTO 2
0,2366	131,0546875	0,2893	184,1846758
0,2546	148,6328125	0,4873	378,6836935
0,35	241,796875	0,5002	391,3555992
0,3969	287,5976563	0,4905	381,827112
0,5247	412,4023438	0,4918	383,1041257
0,5486	435,7421875	0,5006	391,7485265
0,5579	444,8242188	0,4934	384,675835
0,5309	418,4570313	0,5081	399,1159136
0,5748	461,328125	0,5103	401,2770138
0,5775	463,9648438	0,5055	396,5618861
0,5673	454,0039063	0,5095	400,4911591
0,5508	437,890625	0,5075	398,5265226
0,5827	469,0429688	0,5065	397,5442043
0,5408	428,125	0,5053	396,3654224

Capacidad hinchamiento polímeros por microemulsión inversa (Tablas E5-E6).

Tabla E5. PNIPAM 0% entrecruzante

PNIPAM 0% ENTRECRUZANTE		
	Muestra 1	Muestra 2
Wseco	0,0244	0,0153
Whumedo	0,0813	0,0468
%H	233,196721	205,882353

Tabla E6. PNIPAM 2% entrecruzante

PNIPAM 2% ENTRECRUZANTE		
	Muestra 1	Muestra 2
Wseco	0,0031	0,008
Whumedo	0,0165	0,0413
%H	432,258065	416,25

Capacidad hinchamiento polímeros por método combinado (Tablas E7-E8)

Tabla E7. PNIPAM 0% entrecruzante

PNIPAM 0% ENTRECRUZANTE		
	Muestra 1	Muestra 2
Wseco	0,0142	0,0215
Whumedo	0,0311	0,0355
%H	119,014085	65,1162791

Tabla E8. PNIPAM 2% entrecruzante

PNIPAM 2% ENTRECRUZANTE		
	Muestra 1	Muestra 2
Wseco	0,0084	0,0273
Whumedo	0,0386	0,1224
%H	359,52381	348,351648

