

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN HIDROGEL DE POLIGLICEROL CON
REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPN's)**

**JUAN SEBASTIAN DUARTE RODRIGUEZ
LINA PAOLA ESTÉVEZ GÁMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2016

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES A PARTIR DE REDES
INTERPENETRADAS, IPNS, DE POLIGLICEROL**

**JUAN SEBASTIAN DUARTE RODRIGUEZ
LINA PAOLA ESTÉVEZ GÁMEZ**

Trabajo de grado para optar por el título de
INGENIERO(A) QUÍMICO(A)

Director:

Gustavo Emilio Ramírez Caballero
Ingeniero Químico, Ph.D.

Codirector:

Carolina Ardila Suárez
Ingeniera Química, M.Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2016

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por su entrega incondicional y su infinita ayuda. Nada tendría sentido sin ustedes. A mis hermanos Gared, Richie y Gori, no sería nadie sin su ejemplo. A Luli y su sonrisa inagotable. A Liya y su amor fraterno. A mí amada María, porque me impulsas a ser cada día mejor. A , Vasser y su innata inocencia.

A Carolina Ardila por su paciencia y dedicación.

A todos mis Maestros, gracias.

A Sebas, a Fabi, al Flaco, a Drodri, a Cali, a Laura, parceros del alma, ustedes y el fútbol me ayudaron a levantarme. A todos gracias por estar en mi vida.

Don Willy y Doña M, toda mi vida y todo en mi vida les pertenece...

JUAN SEBASTIAN DUARTE RODRIGUEZ

A la Escuela de Ingeniería química y al grupo de investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander por la oportunidad brindada para realizar mis estudios de pregrado. A mis maestros un profundo agradecimiento.

Agradezco a Carolina Ardila, mi codirectora de proyecto, por la dedicación y orientación en la realización de esta tesis y por las grandes enseñanzas profesionales y personales brindadas.

Gracias a mis padres, por el apoyo incondicional que me dieron a lo largo de toda mi formación, sus inalcanzables esfuerzos, su perseverancia y valores inculcados han sido fundamentales en mi paso por la universidad.

Finalmente, a todas a aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

LINA PAOLA ESTÉVEZ GÁMEZ

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. MATERIALES Y MÉTODOS	24
1.1. MATERIALES	24
1.2. METODOLOGÍA GENERAL	25
1.3. SÍNTESIS DE HIDROGEL DE POLIGLICEROL ESTER	26
1.3.1. Montaje	25
1.3.2. Metodología:	26
1.3.3. Síntesis:	27
1.4. SÍNTESIS DE IPN Y SEMI IPN	26
1.4.1. Montaje	27
1.4.2. Metodología:	28
1.4.3. Síntesis:	28
1.5. CARACTERIZACIÓN.....	30
1.5.1. Espectroscopia infrarroja (FI-IR)	30
1.5.2. Pruebas de absorción o capacidad de hinchamiento.....	30
1.5.3. Efecto del pH del medio sobre la capacidad de absorción.....	30
1.5.4. Análisis mecánico diferencial (DMA).....	31
2. ANÁLISIS Y RESULTADOS	32
2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	32
2.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	33
2.2.1. ANOVA con variable de respuesta el porcentaje de hinchamiento.....	33
2.3. PRUEBAS DE HINCHAMIENTO	34
2.3.1. Pruebas de hinchamiento en agua destilada	34
2.3.2. Prueba de Hinchamiento a diferentes pHs.....	35

2.4. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DINÁMICO MECÁNICAS DE LOS HIDROGELES OBTENIDOS	37
3. CONCLUSIONES	41
BIBLIOGRAFÍA.....	44
ANEXOS	49

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Diseño de experimentos factorial 3^2	25

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacciones involucradas en la síntesis de hidrogeles a partir de Poliglicerol.....	18
Figura 2. Métodos de síntesis de redes poliméricas interpenetradas.	19
Figura 3. Estructura química del fotoiniciador Irgacure 2959 y la formación de radicales libres al ser expuesto a luz U.V.	21
Figura 4. Transición de fase en Hidrogeles Termosensibles.	22
Figura 5. Hidrogel de PAMPS entrecruzado.	23
Figura 6. Metodología general.	26
Figura 7. Metodología para la síntesis de hidrogeles de Poliglicerol Ester.	27
Figura 8. Montaje para síntesis de redes IPN's y Semi IPN's.	28
Figura 9. Metodología para la síntesis de Redes IPN's y Semi IPN'S.	28
Figura 10. Hinchamiento para el método IPN secuencial.	29
Figura 11. Hinchamiento para el método Semi IPN secuencial.	29
Figura 12. Pruebas de hinchamiento para las muestras de hidrogeles en un tiempo de 40 minutos.	34
Figura 13. Pruebas de Hinchamiento a diferentes pH's usando como monómero el AMPS.....	36
Figura 14. Pruebas de Hinchamiento a diferentes pH's usando como monómero el NiPAam.....	37
Figura 15. Análisis DMA método Creep-Relajación para los hidrogeles con redes IPN y semi IPN a partir de PNiPAam.	39
Figura 16. Análisis DMA método Creep-Relajación para los hidrogeles con redes IPN y semi IPN a partir de PAMPS.	40

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: Montaje usado en la síntesis de hidrogeles de Poliglicerol Ester.	49
ANEXO B : Resultados ANOVA tomando como variable de respuesta el porcentaje de hinchamiento.....	50
ANEXO C : Resultados ANOVA tomando como variable de respuesta el porcentaje de deformación y la capacidad de recuperación obtenidas en los análisis DMA.....	52
ANEXO D : Análisis DMA para las muestras de hidrogeles obtenidas del diseño de experimentos.	54
ANEXO E : Resultados de las pruebas de hinchamiento cada cinco minutos	55
ANEXO F : Prueba de hinchamiento a un tiempo de 24 horas para todas las muestras.	56
ANEXO G: Gráficas espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	57

ABREVIATURAS

PNiPAam: Poli [N-isopropilacrilamida]

PAMPS: Poli [ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico]

IPN: Red polimérica interpenetrada

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES A PARTIR DE REDES INTERPENETRADAS, IPNS, DE POLIGLICEROL*

AUTORES: JUAN SEBASTIAN DUARTE RODRÍGUEZ, LINA PAOLA ESTÉVEZ GÁMEZ **

PALABRAS CLAVE: Hidrogel, Poliglicerol, PNiPAam, PAMPS, IPNs, propiedades mecánicas.

DESCRIPCIÓN

Una red interpenetrada consiste en la combinación de dos redes poliméricas diferentes, sin enlaces covalentes entre ellas; se consigue una mezcla física que contiene polímeros entrecruzados. Este tipo de polímeros se prepara por el entrecruzamiento simultáneo, secuencial o semi IPN secuencial de dos sistemas diferentes. El PNiPAam es un polímero termosensible y el (PAMPS) posee alta capacidad hidrófila; a partir de ellos es posible sintetizar hidrogeles interpenetrados y semi interpenetrados usando como matriz polimérica hidrogeles biodegradables a partir de Poliglicerol, entrecruzado con ácido cítrico y ácido oleico, logrando un novedoso material que exhiba algunas de las propiedades de cada uno de sus componentes.

En este trabajo de investigación se prepararon hidrogeles de Poliglicerol interpenetrados y semi interpenetrados con redes poliméricas a partir de PNiPAam y PAMPS, cuya formación se controló mediante radiación de luz ultravioleta desencadenada por un fotoiniciador en un reactor aislado de luz natural. Se realizaron análisis de varianza para determinar la influencia de los componentes en las características obtenidas. Se verificó la formación de la red y su estructura por medio de espectroscopía infrarroja. Se evaluó su capacidad de hinchamiento a pH ácido, neutro y básico (1.68, 7.01, 10.01 respectivamente). Se obtuvieron hidrogeles a partir de Poliglicerol interpenetrados y semi interpenetrados con ácido cítrico y oleico. Estos mostraron características propias de sus redes poliméricas, comprobadas a su vez mediante análisis mecánico diferencial.

** Proyecto de grado. Modalidad investigación

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director. PhD. Gustavo E. Ramírez. Codirectora: Ing. M. Sc Carolina Ardila Suárez

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYGLYCEROL HYDROGELS BY INTERPENETRATED NETWORKS, IPNs.*

AUTHORS: JUAN SEBASTIAN DUARTE RODRÍGUEZ, LINA PAOLA ESTÉVEZ GÁMEZ **

KEYWORDS: Hydrogel, polyglycerol, PNiPAam, PAMPs, IPNs, mechanical properties.

DESCRIPTION

An interpenetrated network consists in the combination of two different polymeric networks, without covalent bonding between them. Thus, it is possible a physical mixture that contains the crosslinked polymers. This kind of polymers is synthesized by the simultaneous, sequential crosslinking or sequential semi IPNs of two different systems that allows the formation of materials that exhibit properties of both components. The poly(isopropyl acrylamide) (PNiPAam) is a thermosensitive polymer and the [poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)] (PAMPs) exhibit high hydrophilic capacity. It is possible to synthesize interpenetrated and semi interpenetrated hydrogels using as a polymeric matrix, biodegradable hydrogels from polyglycerol, crosslinked with citric acid and oleic acid loading a novel material with a mixture of the properties of each one of its components.

Interpenetrated polyglycerol hydrogels were synthesized from PNiPAam and PAMPs in this work. The formation of the network and their structure was confirmed by FT-IR spectroscopy. This reaction was controlled with the influence of UV light using a photoinitiator in an isolated from natural light reactor. There were made variance analysis to determinate de influence of the components in the obtained properties. In addition, their swelling behavior was tested at different pHs (1.68, 7.01, and 10.01). Interpenetrated and semi interpenetrated polyglycerol hydrogels were obtained with features of their polymeric networks. It was observed that the presence of IPNs and semi IPNs influences the deformation and recovery capacity of synthesized hydrogels.

* *Degree work

**Faculty of physicochemical Engineering. Chemical Engineering School. Advisor: Gustavo E. Ramírez, Ph.D. Co- Advisor: Carolina Ardila Suárez, MSc

INTRODUCCIÓN

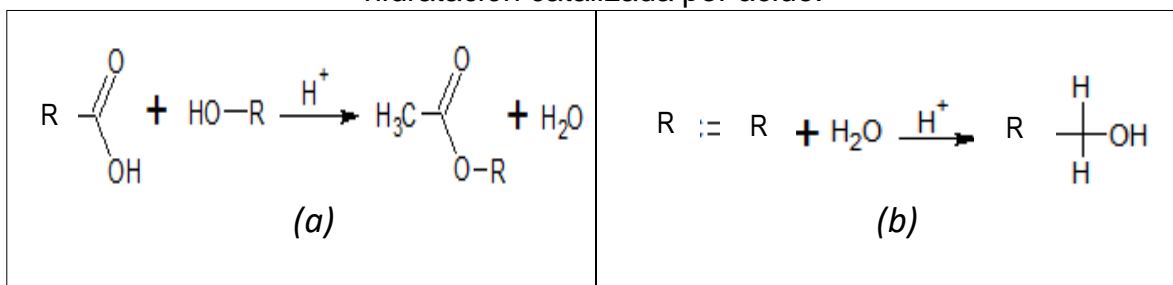
Los hidrogeles son materiales blandos, elásticos, insolubles en agua y con carácter hidrofílico, lo que les permite absorber grandes cantidades de agua, aumentando considerablemente su volumen pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio físico-químico (Ahmed, 2015). Están conformados por homopolímeros o copolímeros y uno o varios agentes entrecruzantes que unidos mediante enlaces covalentes o interacciones no covalentes, forman una estructura entrecruzada (Soto, 2012). El entrecruzamiento en los hidrogeles se refiere a uniones covalentes que permiten la formación de una red tridimensional capaz de retener una fracción significativa de agua; a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento del hidrogel, su estructura se hace más rígida, por lo tanto, se hace necesario establecer un equilibrio entre la cantidad de agua que este pueda absorber y su capacidad de retenerla en función a su futura aplicación. Las aplicaciones de este tipo de materiales son variadas y abarcan diferentes campos, entre los que se destacan: La preparación de sustratos artificiales para plantas (Reyna, 2011), el control de la humedad de suelos agrícolas (Gascue & Aguilera, 2006), soporte de fármacos (Hoare & Kohane, 2008) o productos agroquímicos (Peteu & Oancea, 2010) de liberación controlada, entre otros (Yodmuang & Mcnamara, 2015, Li & Fan , 2015).

Teniendo en cuenta la amplia aplicabilidad que posee este tipo de materiales, el grupo de investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander se ha enfocado en la síntesis de Hidrogeles a partir de Poliglicerol entrecruzado con ácido cítrico (Martinez & Uribe, 2015), ácido oleico (Tellez & Steven, 2014, Sanabria, 2014) y ácido glutámico, para dar como resultado hidrogeles biodegradables a partir de materias primas renovables como el glicerol. El glicerol (1,2,3 Propanotriol) es un líquido incoloro, inodoro y viscoso; es el subproducto mayoritario de la industria del Biodiesel y se estima que para el 2016 sean producidos cerca de 15000 millones de litros de glicerol (Orozco, 2012), lo cual ha

motivado el desarrollo de nuevos procesos para la transformación del glicerol en productos con valor agregado, como lo son en este caso los hidrogeles.

La síntesis de hidrogeles de Poliglicerol entrecruzado con ácido cítrico y/o ácido oleico se realiza por medio del mecanismo de síntesis por etapas en medio ácido; en donde el Poliglicerol es sintetizado directamente de la polimerización por etapas del glicerol (Salehpour , 2012) y posteriormente, el entrecruzamiento ocurre por medio de una reacción de esterificación, como se muestra en la *Figura 1.a*; En donde los grupos hidroxilo del Poliglicerol reaccionan con los grupos carboxilo del ácido cítrico y del ácido oleico generando como subproducto agua. Además, se da una reacción de hidratación catalizada por ácido, debida a la insaturación que presenta la molécula de ácido oleico (Bravo, 2014) *Figura 1.b*.

Figura 1. Reacciones involucradas en la síntesis de hidrogeles a partir de Poliglicerol. (a) Reacción de esterificación catalizada por ácido. (b) Reacción de hidratación catalizada por ácido.

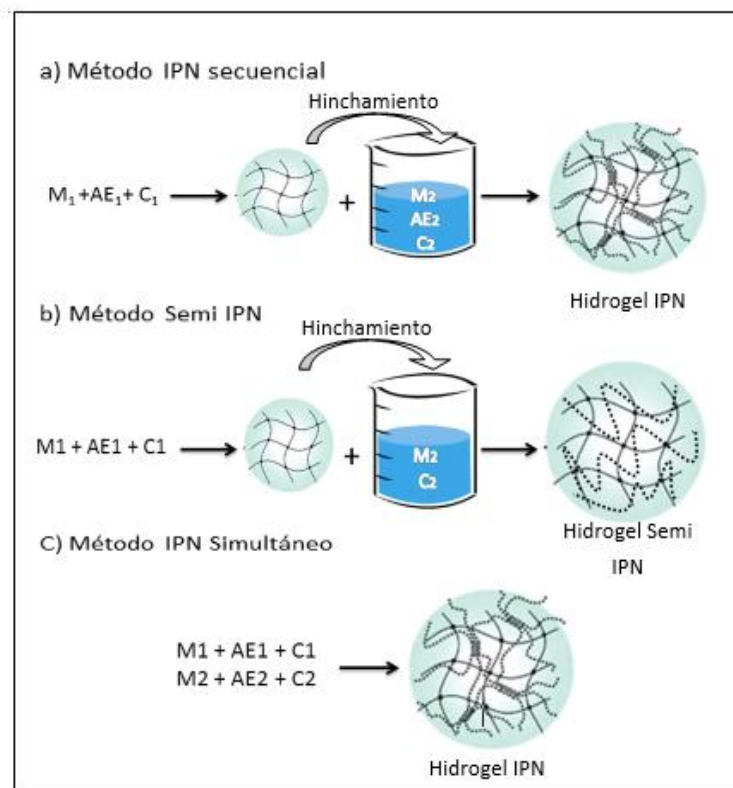


Cabe resaltar que estos hidrogeles reportan biodegradabilidad a condiciones ambiente y además capacidades de absorción hasta de siete veces su peso; sin embargo, el estudio de sus propiedades mecánicas demuestra que son frágiles en comparación con los hidrogeles comunes en el mercado (Comercializadora Tornado, 2012). Es posible cambiar las propiedades mecánicas o añadir propiedades como la sensibilidad a estímulos y la capacidad de captación de iones, de estos hidrogeles de Poliglicerol, mediante la formación de Redes Poliméricas Interpenetradas (IPN's). Una IPN está conformada mínimo, por dos redes poliméricas tridimensionales, en donde al menos una de ellas es sintetizada y/o entrecruzada en presencia de la otra sin ningún tipo de enlace covalente entre

sí, de manera que el sistema se mantiene entrelazado por acciones topológicas (Gauna, 2012).

Si un hidrogel a partir de Poliglicerol es interpenetrado con una red polimérica con mayores propiedades mecánicas, se obtendría un nuevo material con mejor resistencia mecánica que la inicial y, además, al no presentar una unión química ente las redes, estas conservarían sus propiedades originales, obteniendo así materiales con propiedades modificadas que se ajusten según su aplicación.

Figura 2. Métodos de síntesis de redes poliméricas interpenetradas.



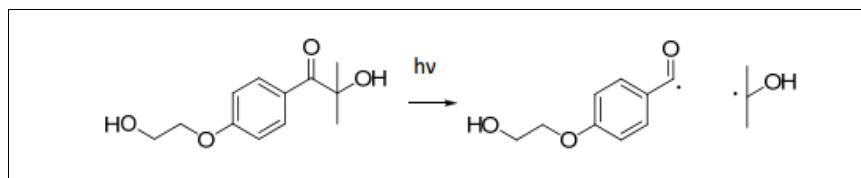
Las IPN's se pueden clasificar según el método de síntesis, como: **IPN's secuenciales** (Figura 2.a), en donde un monómero (M_1) es sintetizado con su respectivo iniciador (C_1) y agente entrecruzante (AE_1), para formar una red inicial que se hinchará con una solución que contiene un segundo monómero (M_2) con su respectivo iniciador (C_2) y agente entrecruzante (AE_2), para formar una

segunda red contenida en el seno de la inicial. **Redes poliméricas Semi-Interpenetradas** (*Figura 2.b*), las cuales se forman cuando un monómero (M_1) es sintetizado con su respectivo iniciador (C_1) y agente entrecruzante (AE_1) para formar una red inicial que se hinchará con una solución que contiene un segundo monómero (M_2) con su respectivo iniciador (C_2), para formar un polímero lineal entrelazado en el seno de la red inicial. Y, las **IPN's simultaneas** (*Figura 2.c*), las cuales se originan por la mezcla de dos monómeros (M_1 y M_2) con sus respectivos agentes entrecruzantes (AE_1 y AE_2) e iniciador en solución (C_1 y/o C_2), para formar dos redes entrelazadas entre sí (Shivashankar & Mandal, 2012).

Uno de los medios para iniciar la síntesis de los Hidrogeles IPN es la fotopolimerización, esta se da a través de un fotoiniciador, el cual posee una alta capacidad de absorción lumínica a una longitud de onda específica, generando los radicales libres en los monómeros que permiten la propagación de las cadenas en la reacción (Williams & Malik, 2005). La elección del fotoiniciador para la síntesis de hidrogeles depende principalmente de la aplicación del hidrogel, la capacidad de absorción de luz en la región de activación, de su solubilidad en agua y su estabilidad (Mayo, 2008). Cabe resaltar, que la fotopolimerización ofrece ventajas como, el control espacial y temporal de la polimerización, elevadas velocidades de reacción, la reacción no libera grandes cantidades de calor y se puede dar a temperatura ambiente (Williams & Malik, 2005).

Entre los fotoiniciadores que más se ha reportado en síntesis de hidrogeles se destaca el, (2-hidroxi-1-[4-(hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propano) -Irgacure 2959- que se activa bajo luz ultravioleta a una longitud de onda de 366 nanómetros (Williams & Malik, 2005). Este tipo de fotoiniciador se caracteriza por ser soluble en agua y no tóxico (Pardo & Travieso, 2014).

Figura 3. Estructura química del fotoiniciador Irgacure 2959 y la formación de radicales libres al ser expuesto a luz U.V.

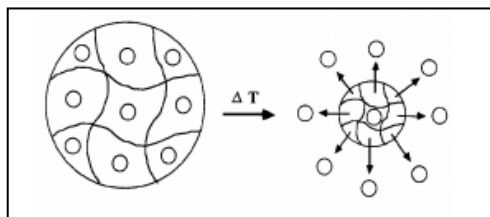


Por otra parte, estudios recientes se han enfocado en combinar materiales como los acrilatos con materiales biodegradables como almidones (Abdel-Halim, 2014, Riyajan, 2015) o el Quitosan (Kaderli, 2015, Wang, 2013) , obteniendo materiales potencialmente aplicables en la recuperación de suelos con alta toxicidad producida por la presencia de iones metálicos, la implantación de tejidos humanos y la liberación controlada de fármacos, principalmente. Para este trabajo de investigación se propone la combinación mediante la formación de IPN's de un hidrogel Biodegradable a partir de Poliglicerol con dos acrilatos que se encuentran en la clasificación de materiales inteligentes, como lo son la N-isopropilacrilamida (NiPAam), y el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS).

La Poli-N isopropilacrilamida (PNiPAam) es un polímero soluble en agua a temperatura ambiente, que en la actualidad es ampliamente usado en diferentes campos (Cano, 2009), debido a su rápida respuesta a estímulos únicamente de temperatura (Schmaljohann, 2006). A partir del PNiPAam, se han sintetizado hidrogeles termosensibles los cuales presentan un balance entre sus grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, dando lugar a la formación de puentes de hidrógeno. Cuando la temperatura de los hidrogeles aumenta, los puentes de hidrógeno se debilitan y en consecuencia, aumentan las interacciones hidrofóbicas ocasionando la contracción de la red polimérica causando a su vez, una disminución en el hinchamiento del hidrogel (Mayo, 2008). Por lo tanto, los hidrogeles presentan propiedades características de cada una de las fases que poseen (líquida y sólida) y es posible que exista una transición entre estas fases. En los hidrogeles termosensibles, la transición de fases repercute en el hinchamiento o colapso del hidrogel; lo anterior debido a que, si aumenta la

interacción entre los puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, respecto a la interacción entre los puentes de hidrógeno entre la red y el agua, el hidrogel colapsa (Ver *Figura 4*). Esta transición es denominada transición de fase en volumen y se da cuando se alcanza la LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) (Beltrán, 2010). La LCST del PNiPAam, ha sido reportada en la literatura como 32°C (Thipmonta, 2013) y depende principalmente del peso molecular y de las características del medio acuoso (Pelton, 2010).

Figura 4. Transición de fase en Hidrogeles Termosensibles.



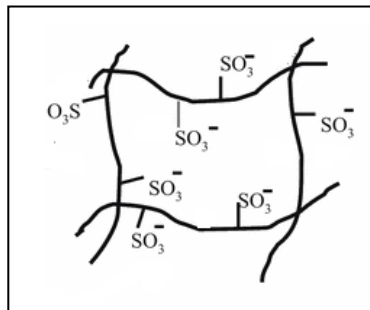
Fuente: Katime, I

La síntesis de hidrogeles a partir de PNiPAam ha sido llevada a cabo de forma exitosa por medio de la fotopolimerización, usando como polímero o copolímero el PNiPAam. En el caso particular del Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander, se han sintetizado hidrogeles a partir de PNiPAam usando como Agente entrecruzante la N'N - Bis acrilamida (MBA) y como fotoiniciador el Irgacure 2959 (Aparicio, 2013), dando como resultado hidrogeles con un grado de entrecruzamiento del 2% respecto al monómero, con capacidad de absorción hasta del 400% sobre su peso seco y con un valor de LCST de 32.47 °C, valor correspondiente al reportado para el PNiPAam.

De igual manera, el Poli(ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfónico) (PAMPS) es también un polímero que se ha empleado en la síntesis de hidrogeles (Sahiner, 2006). Los hidrogeles de PAMPS en general son estables excepto a pH's extremadamente ácidos o básicos y a medida que el pH es más básico, aumenta la solubilidad hasta descomponerse (Gil, 2006). Lo que hace atractivo a los hidrogeles de PAMPS, es la presencia de grupos sulfónico (ácido fuerte) en su

estructura en prácticamente todo el rango de pH, que además de ser altamente hidrofílicos, poseen la capacidad de captar iones metálicos de medios acuosos. Se han reportado hidrogeles de PAMPS entrecruzado con MBA al 2% en peso, con capacidad de absorción hasta del 10.000 por ciento sobre su peso seco, con la propiedad de disminuir drásticamente su capacidad de hinchamiento en medios ácido, debido que los grupos H^+ del medio y los grupos SO_3^- de la red forman ácido sulfónico (SO_3H), lo cual aumenta la interacción entre los puentes de hidrógeno causando una disminución en el volumen libre de la red y por consiguiente su capacidad de absorción de agua (Wang & Shi, 2013).

Figura 5. Hidrogel de PAMPS entrecruzado.



La combinación de un hidrogel biodegradable a partir de un monómero de bajo costo y además renovable, con dos acrilatos que mejoren sus propiedades mecánicas y que además le aporten nuevas propiedades características de cada uno, mediante IPN's resulta una propuesta interesante. Aplicaciones como la biomedicina (Hawkins, 2013) y la agricultura (Barihi, 2013), apuntan a hidrogeles que posean las mismas propiedades que los que están sintetizados a base de acrilatos, con la ventaja de la biodegradabilidad.

Para el desarrollo de este trabajo de investigación, se realizó un diseño de experimentos en factor de tres variables a analizar: El grado de entrecruzamiento, la cantidad de monómero y dos monómeros que podrían aportar propiedades totalmente diferentes al hidrogel de Poliglicerol. Posteriormente, a las muestras

sintetizadas a partir del diseño de experimentos y a tres réplicas de cada una, se les realizó una caracterización que consta de pruebas de absorción de agua del Hidrogel IPN en medio ácido, medio básico y medio neutro, además para conocer las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos se realizó análisis mecánico diferencial (DMA), para confirmar el tipo de enlaces presentes en los hidrogeles se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja (FI-IR).

El uso de polímeros e hidrogeles biodegradables que sean sensibles a estímulos como el pH o la temperatura, según las variaciones del medio en el que se encuentren, es de particular interés, ya que estas propiedades permiten diseñar materiales capaces de responder a cambios en las condiciones medio ambientales mediante un cambio abrupto en sus propiedades fisicoquímicas. Por consiguiente, este trabajo de investigación propone la síntesis y caracterización de hidrogeles de Poliglicerol con Redes Poliméricas Interpenetradas a partir de un monómero termosensible (PNiPAam) y un monómero sensible al pH (AMPS) con o sin entrecruzamiento, por medio de los métodos de síntesis IPN secuencial y Semi IPN, respectivamente.

1. MATERIALES Y MÉTODOS

1.1. MATERIALES

La experimentación se desarrolló usando glicerol al 85 % v/v de Merck, ácido cítrico comercial de Suquin Ltda, ácido oleico de laboratorios León, del laboratorio Aldrich: N-isopropilacrilamida (NiPAam) al 98% de pureza, N'N metilenbisacrilamida(MBA), (2-hidroxi-1-[4-(hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propano) Irgacure 2595 al 98% de pureza y ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS) al 50% de pureza. También se usó una lámpara microbiológica UV con longitud de onda de 366 nanómetros de Merck y ácido sulfúrico al 98% de pureza de Merck.

1.2. METODOLOGÍA GENERAL

En la tabla 1, se muestra el diseño de experimentos propuesto, donde el 100% de monómero corresponde a las cantidades estequiométricas para los hidrogeles con mejor capacidad de hinchamiento, reportadas en las dos investigaciones base para este trabajo de grado (Aparicio, 2013, Sahiner, 2006).

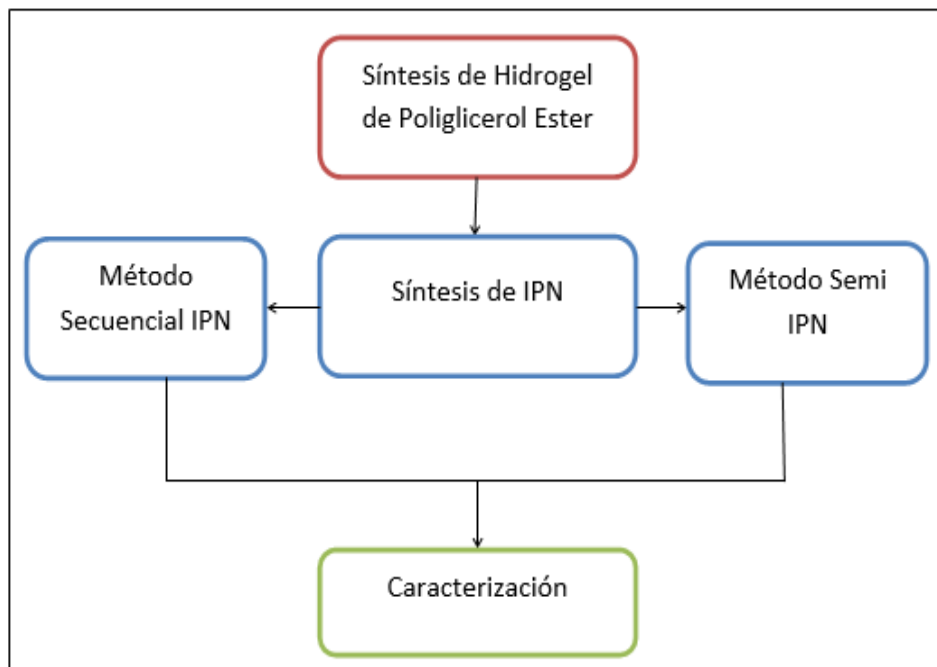
Las variables de respuesta para este diseño de experimentos son: el porcentaje de hinchamiento y la capacidad de deformación y recuperación al someter las muestras a esfuerzos de compresión.

Tabla 1. Diseño de experimentos factorial 3².

Tratamiento	Nivel	
	A	B
Monómero	NiPAam	AMPS
%Monómero	50%	100%
Método	Semi IPN	Secuencial

La experimentación realizada, se resume en la *Figura 6*, en donde el trabajo de investigación se desarrolla en tres fases principales: La síntesis de hidrogeles de Poliglicerol, la formación de redes poliméricas de dichos hidrogeles mediante la combinación proveniente del diseño de experimentos y la caracterización de las muestras.

Figura 6. Metodología general.



1.3. SÍNTESIS DE HIDROGEL DE POLIGLICEROL ESTER

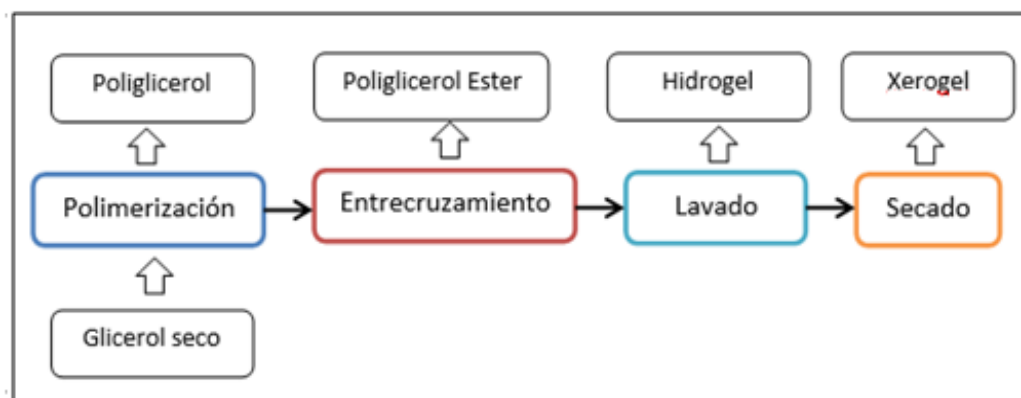
1.3.1. Montaje:

Para realizar la síntesis de los hidrogeles de Poliglicerol propuestos en la fase inicial del trabajo de investigación, se utilizó el montaje desarrollado en el grupo de investigación de Polímeros de la Universidad Industrial de Santander. (Ver ANEXO A).

1.3.2. Metodología:

Se procedió de acuerdo a la metodología mostrada en la *Figura 7*.

Figura 7. Metodología para la síntesis de hidrogeles de Poliglicerol Ester.



1.3.3. Síntesis:

La *polimerización* del glicerol se realizó mediante la adición de 10 ml de glicerol seco a un reactor sometido a un baño termostato a una temperatura de 160°C. Posteriormente, cuando la temperatura dentro del reactor fuese estable, se adicionaron 0.32 ml de catalizador H₂SO₄ y se llevó a cabo la reacción durante 8 minutos, manteniendo la temperatura constante. Consecutivamente, para llevar a cabo el *entrecruzamiento* se utilizó la relación molar que obtuvo mayor capacidad de hinchamiento (1 mol Poliglicerol: 0.5 mol ácido cítrico y ácido oleico), de acuerdo a resultados previos obtenidos en el grupo de investigación en polímeros de la UIS.

El hidrogel obtenido fue *lavado* con agua destilada durante tres días, cambiando el agua periódicamente hasta obtener un pH igual al del agua destilada y seguidamente el *secado* se realizó a temperatura ambiente durante 3 días, obteniendo así el Xerogel de Poliglicerol (PG) esterificado.

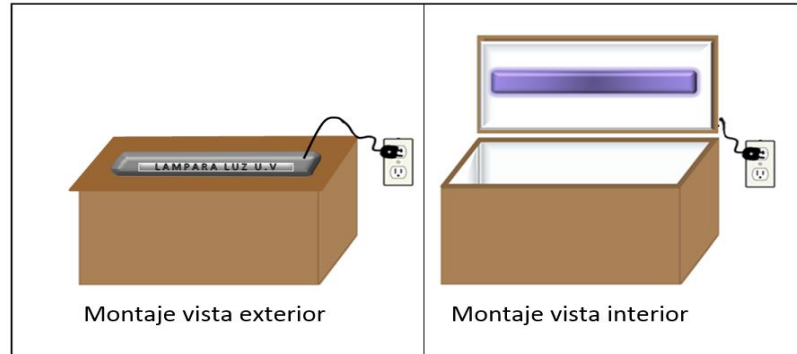
1.4. SÍNTESIS DE IPN Y SEMI IPN

1.4.1. Montaje

La fotopolimerización se lleva a cabo en el montaje mostrado en la *Figura 8*. Consiste en una cámara de 15 cm de largo, 8 de ancho y 8 de alto, que posee un recubrimiento interno de espejos para garantizar la dispersión homogénea de

rayos UV y una lámpara que emite rayos U-V con una longitud de onda de 366 nanómetros.

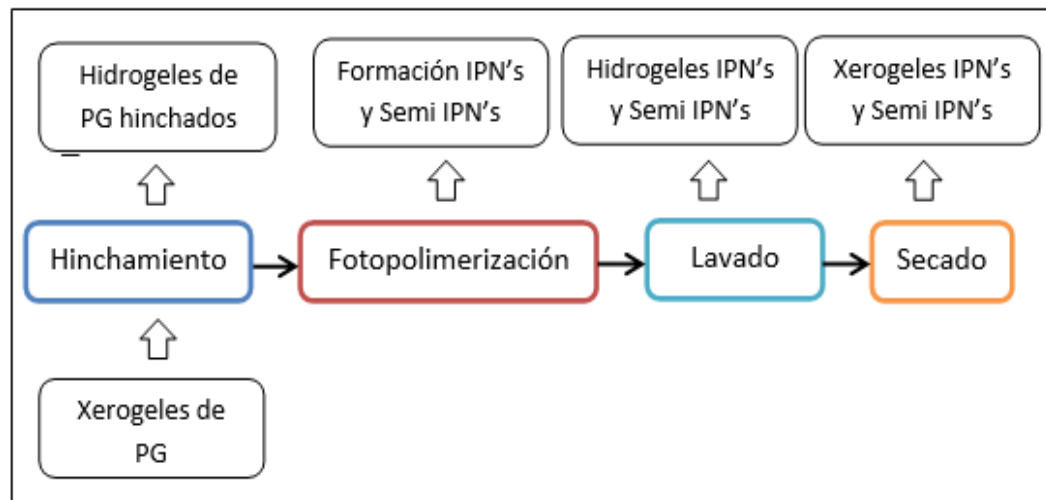
Figura 8. Montaje para síntesis de redes IPN's y Semi IPN's.



1.4.2. Metodología:

Para llevar a cabo la síntesis de la IPN/semi IPN se llevó a cabo la metodología siguiente *Figura 9*.

Figura 9. Metodología para la síntesis de Redes IPN's y Semi IPN'S.



1.4.3. Síntesis:

Primero se escogen ocho muestras de xerogel de Poliglicerol sintetizado bajo las mismas condiciones y se colocan a hinchar en cada una de las soluciones resultantes para el diseño de experimentos y sus respectivas réplicas, mostradas

en la *Figura 10* y *11*. El hinchamiento se realiza durante 24 horas, en un vaso de precipitado de 50 ml con agitación constante de 50 rpm para garantizar homogeneidad en el hinchamiento.

Figura 10. Hinchamiento para el método IPN secuencial.

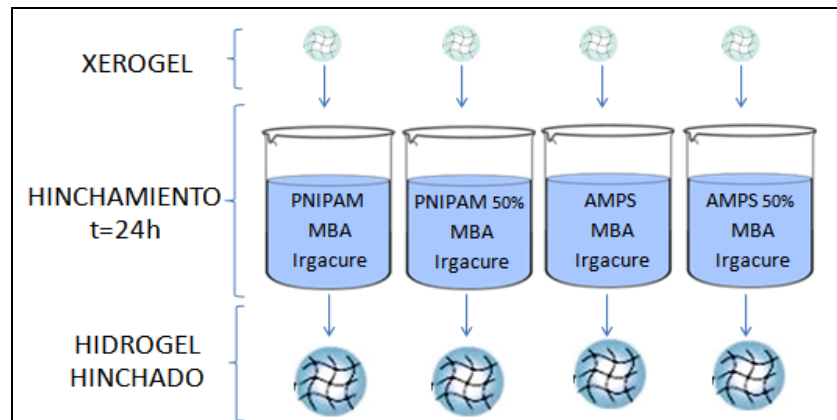
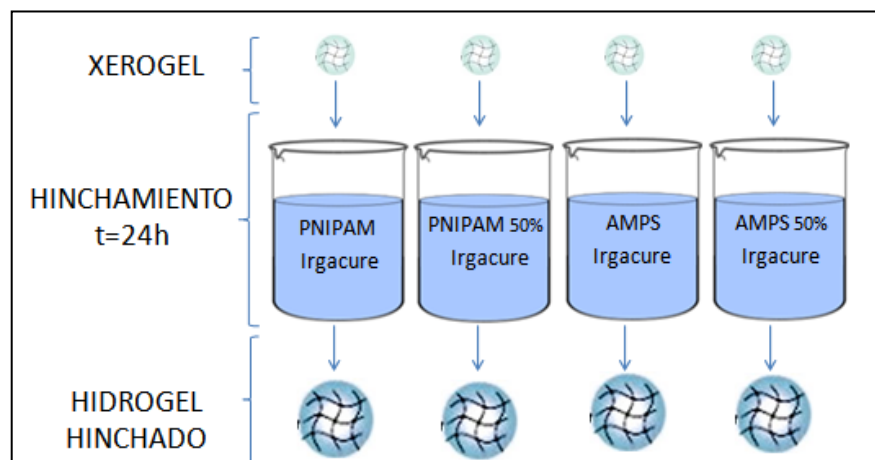


Figura 11. Hinchamiento para el método Semi IPN secuencial.



Posteriormente, las muestras de hidrogeles hinchados se dispusieron en el montaje para la fotopolimerización mostrado en la *Figura 8* y se sometieron a exposición de rayos de luz U.V durante 24 horas. Obteniendo como resultado ocho hidrogeles de Poliglicerol con IPN's y Semi IPN's formadas en su seno, los cuales fueron replicados tres veces, para generar en total 32 muestras de hidrogeles de poliglicerol con redes interpenetradas.

Finalmente, las muestras se colocaron en agua destilada durante 24 horas, para su respectiva purificación. Para el secado, las muestras fueron llevadas al horno a una temperatura de 40°C durante 10 minutos.

1.5. CARACTERIZACIÓN

1.5.1. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Este análisis brinda información acerca de los grupos funcionales correspondientes a las reacciones involucradas en la síntesis del material. En este caso, se verificó la presencia de los grupos funcionales del hidrogel de Poliglicerol, redes y polímeros de NiPAam Y AMPS, comprobando de esta forma la presencia de IPN's o Semi IPN's.

Las muestras fueron previamente secadas de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente y se analizaron en un espectrofotómetro infrarrojo FT-IR Tensor-Bruker (Lin & Chen, 2010).

1.5.2. Pruebas de absorción o capacidad de hinchamiento

Las pruebas de absorción se llevaron a cabo a cuatro intervalos de tiempo constantes en un lapso de 40 minutos de inmersión en agua destilada, se registró el peso seco y el peso al final de cada intervalo. Posteriormente, para hallar el % de hinchamiento obtenido para cada uno de los hidrogeles, se compararon los pesos secos y los pesos al final de cada intervalo mediante la siguiente ecuación:

$$\%Hinchamiento = \frac{(Peso Humedo - Peso seco)}{Peso seco} * 100$$

(Bravo, 2014)

1.5.3. Efecto del pH del medio sobre la capacidad de absorción

Para conocer el comportamiento de la absorción ante variaciones de pH del medio, se realizaron pruebas de absorción durante 24 horas de inmersión,

registrando los tiempos al inicio y al final de cada una de las pruebas. Se usaron soluciones buffer de Hanna Instruments con pH de $4,01 \pm 0,01$ y $10,01 \pm 0,01$.

1.5.4. Análisis mecánico diferencial (DMA)

Se realizó para medir las propiedades mecánicas de los hidrogeles sintetizados en su estado hinchado. Se usó un equipo TA Instruments Q800. Se aplicaron dos métodos de análisis, Creep el cual ayuda a medir el porcentaje de deformación del material y relajación de esfuerzos que mide la recuperación de fluencia del material; los cuales son métodos que ayudan a predecir si el material tiene suficiente rigidez y elasticidad para mantener su forma. Se cortaron discos de cada una de las muestras de hidrogel de aproximadamente 12 mm de diámetro y 5 mm de espesor. Posteriormente, se les aplicó un esfuerzo de compresión constante de 7 KPa durante 25 minutos (creep) y luego dicho esfuerzo fue retirado para que el material se recuperara físicamente durante 25 minutos (relajación de esfuerzos). A dicho análisis se le realizó un triplicado por cada muestra, con el fin de disminuir el error en los resultados.

2. ANÁLISIS Y RESULTADOS

2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Con el fin de verificar la formación de las redes IPN y semi IPN para cada uno de los monómeros propuestos, los hidrogeles secos (Xerogeles) se caracterizaron por espectroscopia FTIR. En la *Figura 12* y en la *Figura 13* se muestran los infrarrojos obtenidos para el diseño de experimentos usando como monómero el NiPAam y el AMPS respectivamente.

El espectro infrarrojo de los hidrogeles de Poliglicerol y su combinación con redes IPN y Semi IPN's usando como monómero NiPAam, se observan en ANEXO H. Todas las curvas excepto la curva del hidrogel de PNiPAam muestran similitud en sus picos con los picos propios del hidrogel de Poliglicerol no modificado; se evidencian los grupos: hidroxilo (3600 a 3200 cm^{-1}), los grupos CH alifáticos (3000 a 2800 cm^{-1}), éster (1720 cm^{-1}) y éter (1120 cm^{-1}); sin embargo, en los espectros de las redes IPN y Semi IPN, aparecen dos nuevos picos que demuestran la presencia de PNiPAam; se observa el pico del grupo amida NCHO localizado alrededor de 1650 cm^{-1} , la banda de grupo Isopropil comprendida entre 1367 y 1387 cm^{-1} y el grupo CN ubicado en 2970 cm^{-1} de longitud de onda (Kurečič, 2012).

Para el caso de hidrogeles con redes poliméricas que usan como monómero la AMPS, (ANEXO H) se evidencia los grupos característicos de los hidrogeles de Poliglicerol exceptuando la curva del espectro del hidrogel de PAMPS. Además, los espectros de hidrogeles con redes poliméricas demuestran la formación de grupos sulfonato, presentando picos característicos de los grupos (S=O) en la longitud de onda alrededor de 1220.6 cm^{-1} y picos en 1656.1 cm^{-1} los cuales se atribuyen a grupo amida I (Guan, 2014). Sin embargo, el grupo (S-O₃H) inherente

al grupo del ácido sulfónico, no es observable debido a que se superpone con los grupos éter propios del Poliglicerol presentes en mayor cantidad (ANEXO H).

2.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

2.2.1 ANOVA con variable de respuesta el porcentaje de hinchamiento

Para llevar a cabo el análisis estadístico, se utilizó como variable de respuesta el porcentaje de hinchamiento en agua destilada, en un tiempo constante de 40 minutos para todas las muestras resultantes del diseño de experimentos (ANEXO C). Los datos obtenidos se estudiaron mediante un análisis estadístico ANOVA realizado por el software Design Expert 8.0, el cual permite verificar estadísticamente con un alto nivel de confianza los factores que influyen significativamente en la variable de respuesta seleccionada.

Para analizar el nivel de significancia de los factores mostrados en el ANEXO C, se tomó como parámetro que el valor- P sea menor a 0.05 para que el factor sea considerado significativo. El factor que resultó significativo del análisis, es el tipo de monómero usado en la síntesis de la red polimérica, esto se debe a que el NiPAam y el AMPS aportan grupos hidrofílicos diferentes, lo cual cambia significativamente el grado hidrofílico de toda a matriz polimérica. Sin embargo, la cantidad de monómero agregado podría no ser significativa debido a que la matriz polimérica de Poliglicerol es una red con un tope máximo en la capacidad de aceptación de agua y monómeros en solución en sus espacios libres, por lo tanto, es posible concluir que las cantidades de monómero usadas en el diseño de experimentos, fueron las suficientes para saturar la matriz polimérica en todas las muestras sintetizadas.

Respecto a la influencia del grado de entrecruzamiento, este no afecta el grado de hinchamiento a pesar de que, a mayor grado de entrecruzamiento, menos grupos hidrófilos disponibles y mayor rigidez en la estructura; sin embargo, la matriz polimérica de Poliglicerol presenta mayor rigidez y menor elasticidad que las redes formadas por los monómeros NiPAam y AMPS lo cual repercute en que la matriz

polimérica sea la limitante en el grado de hinchamiento. Por lo tanto, es posible optimizar su capacidad hidrofílica con la adición de grupos hidrófilos por medio del NiPAam y la AMPS, pero el grado de hinchamiento máximo dependerá del entrecruzamiento de la matriz de Poliglicerol y no de las redes poliméricas IPN's y Semi IPN's.

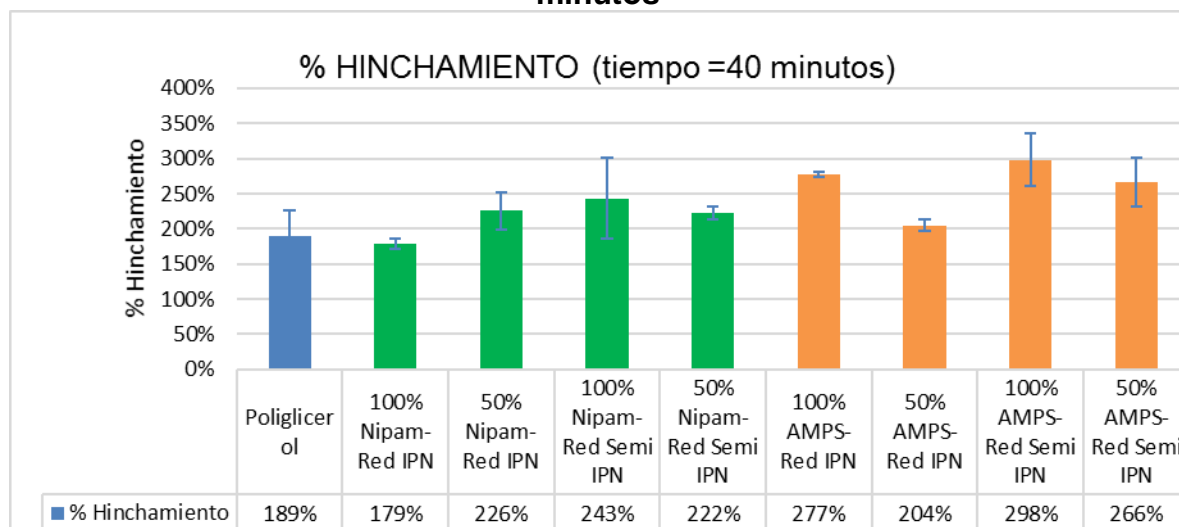
2.3 PRUEBAS DE HINCHAMIENTO

2.3.1 Pruebas de hinchamiento en agua destilada

Los hidrogeles obtenidos y sus respectivas réplicas se sometieron a un proceso de hinchamiento en agua destilada. Se registró el peso de los hidrogeles cada 5 minutos durante el proceso de hinchamiento. El tiempo total de la medición fue de 40 minutos.

El análisis de los resultados se realizó dividiendo los resultados de absorción en tres rangos; un rango de aumento en la absorción de 200 a 400%, un rango de absorción igual al de la matriz polimérica de Poliglicerol de 180 a 200% y un rango de disminución en la absorción de 0 a 180%.

Figura 12. Pruebas de hinchamiento para las muestras de hidrogeles en un tiempo de 40 minutos



En la zona de aumento en la capacidad de absorción, al cabo de 40 minutos, se ubican todas las muestras de hidrogeles exceptuando la muestra (50% AMPS-Hidrogel IPN) que se mantuvo en un rango igual al de la matriz polimérica. Estos resultados permiten concluir que, de acuerdo al análisis estadístico ANOVA, la presencia de los monómeros NiPAam y AMPS permiten optimizar la capacidad de hinchamiento de la matriz de Poliglicerol significativamente.

Los hidrogeles que muestran mejores resultados en el porcentaje de hinchamiento son los que contienen 100 por ciento del monómero de la IPN o Semi IPN presente en la matriz polimérica. Sin embargo, el porcentaje de hinchamiento para las demás muestras es similar, por lo tanto, de acuerdo al ANOVA se concluye que la cantidad de monómero presente no es significativo en el porcentaje de hinchamiento de las muestras resultantes del diseño de experimentos.

Se realizaron pruebas aumentando el tiempo de sumersión en agua destilada a 24 horas con el fin de hallar el porcentaje de hinchamiento cuando los hidrogeles alcanzan un mayor nivel de estabilización en el porcentaje de absorción (ANEXO G).

2.3.2 Prueba de Hinchamiento a diferentes pHs

Se realizaron pruebas de hinchamiento a todas las muestras sumergiéndolas en tres soluciones buffer con pH básico de 10.01 ± 0.01 , neutro de 7.01 ± 0.01 y ácido de 1.68 ± 0.01 , durante un tiempo de 24 horas.

En las *Figuras 13 y 14* se observa que, en medio básico, las muestras presentan porcentajes de hinchamiento muy por encima de los valores obtenidos en medio neutro, llegando incluso a duplicar y cuadruplicar su capacidad de absorción en medio neutro. Esto se debe a que los grupos ésteres de la matriz polimérica de poliglicerol y los grupos carboxilo de la matriz polimérica de poliglicerol, el NiPAam y el AMPS que no reaccionaron, tienden a formar iones carboxilatos (-COO-), los cuales generan separación en las cadenas poliméricas por repulsiones

electrostáticas entre las cargas negativas, generando un aumento de volumen libre en la red (Bravo, 2014).

Los resultados obtenidos muestran que en medio ácido existe un leve aumento en las muestras de hidrogeles que contienen AMPS en sus redes poliméricas, sin embargo, este aumento es menor que los obtenidos en medio básico. Esto se debe a que los grupos sulfonato (SO_3^-) de la APMS se convierten en grupos de ácido sulfónico (SO_3H) eliminando repulsiones aniónicas e incrementando la interacción de puentes de hidrogeno, causando un aumento en el grado de reticulación y como consecuencia la disminución de la capacidad de hinchamiento (Wang & Shi, 2013). Sin embargo, la disminución en el hinchamiento no es drástico ya que existen fuerzas presentes en la matriz polimérica de poliglicerol que contrarrestan dicho comportamiento, lo cual se puede atribuir a la atracción de los iones H^+ a los grupos hidroxilos y éteres presentes en la red (Bravo, 2014).

Figura 13. Pruebas de Hinchamiento a diferentes pH's usando como monómero el AMPS.

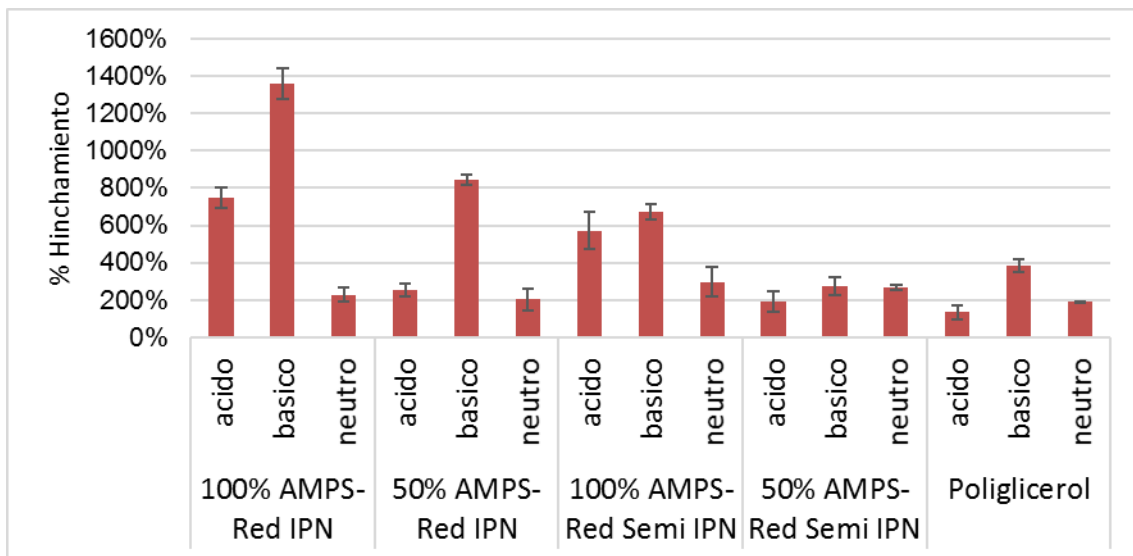
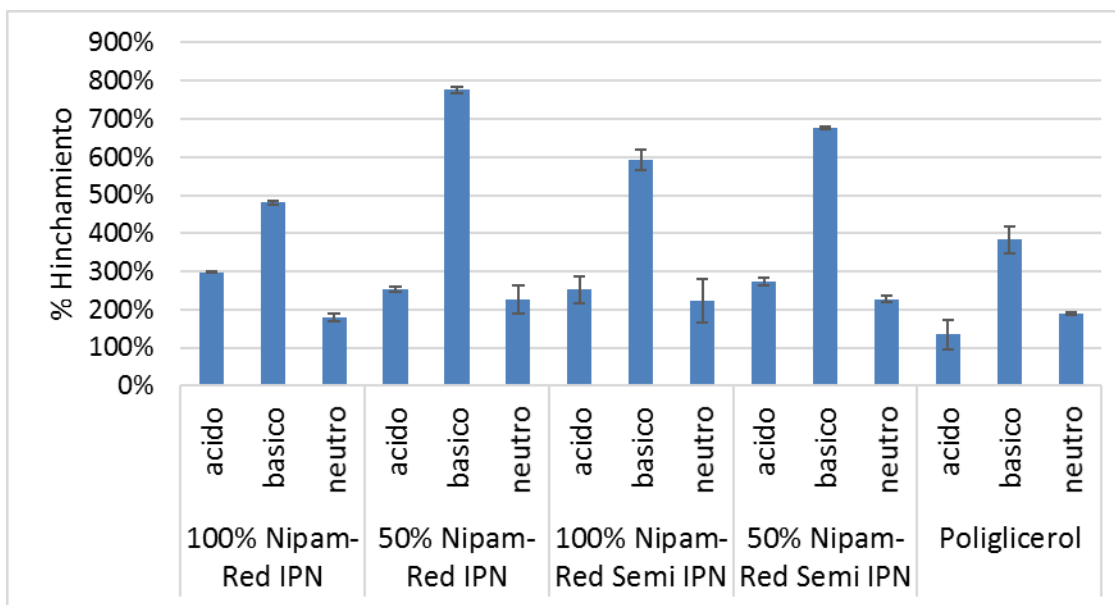


Figura 14. Pruebas de Hinchamiento a diferentes pH's usando como monómero el NIPAAm.



2.4 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DINÁMICO MECÁNICAS DE LOS HIDROGELES OBTENIDOS

Consecutivamente, se realizó un análisis mecánico dinámico (DMA) mediante el método de *creep* y *relajación* de esfuerzos. Se determinaron propiedades mecánicas como rigidez y elasticidad; de todas las muestras de hidrogeles luego de someterlos a un hinchamiento durante 24 horas para su posterior análisis.

El método de análisis consiste en someter a las muestras a un esfuerzo de compresión en el que las cadenas poliméricas tienden a alinearse hasta un punto en que la deformación alcanza su máximo nivel y estas se rompen o no se deforman más, a esta dinámica se le denomina *creep*. En *relajación*, se quita el esfuerzo de compresión y las cadenas poliméricas se reordenan y dependiendo de la elasticidad del material mantienen cierto nivel de deformación (Mccrum, 2014).

Cuando se aplica el esfuerzo de compresión se presenta una deformación instantánea elástica, seguida de una deformación en el tiempo, típica de materiales viscoelásticos amorfos. Seguidamente se retira el esfuerzo de

compresión y se presenta una recuperación instantánea o deformación recuperable, luego se presenta una relajación de esfuerzos a lo largo del tiempo (Ávila, 2015). Para realizar el análisis se definió basado en la literatura, un tiempo de compresión de 20 minutos y de igual forma un tiempo de relajación de 20 minutos (Ohring, 2014).

Para determinar la influencia de los factores del diseño de experimentos en las muestras de hidrogel, se realizó un análisis ANOVA tomando como parámetro que el valor- P sea menor a 0.05 para que el factor sea considerado significativo. El análisis dio como resultado que la capacidad de deformación es afectada por el tipo de monómero usado en las redes poliméricas y por el entrecruzamiento de la red (ANEXO D). Analizando los resultados del método creep-relajación para los hidrogeles estudiados (*Figura 15 y 16*) se observa, acorde al análisis ANOVA, que los hidrogeles con redes poliméricas IPN poseen menos capacidad de deformación que los hidrogeles con redes semi IPN. Por lo tanto, los hidrogeles IPN resultan más rígidos a la compresión debido a que poseen entrecruzamiento, lo cual los hace más resistentes a impactos físicos que puedan sufrir. Además, se observa que los hidrogeles que usan como monómero en sus redes poliméricas al NiPAam, mejoran notablemente su capacidad de deformación respecto a los que usan AMPS. Esto puede deberse a que la alta capacidad hidrofilia de la AMPS podría generar mayor inestabilidad respecto al NiPAam en la matriz polimérica de Poliglicerol haciéndola más frágil (Coronado, 2009), ya que las propiedades mecánicas de un hidrogel dependen en gran medida del equilibrio entre la capacidad de absorción y la capacidad de retención.

Figura 15. Análisis DMA método Creep-Relajación para los hidrogeles con redes IPN y semi IPN a partir de PNiPAam.

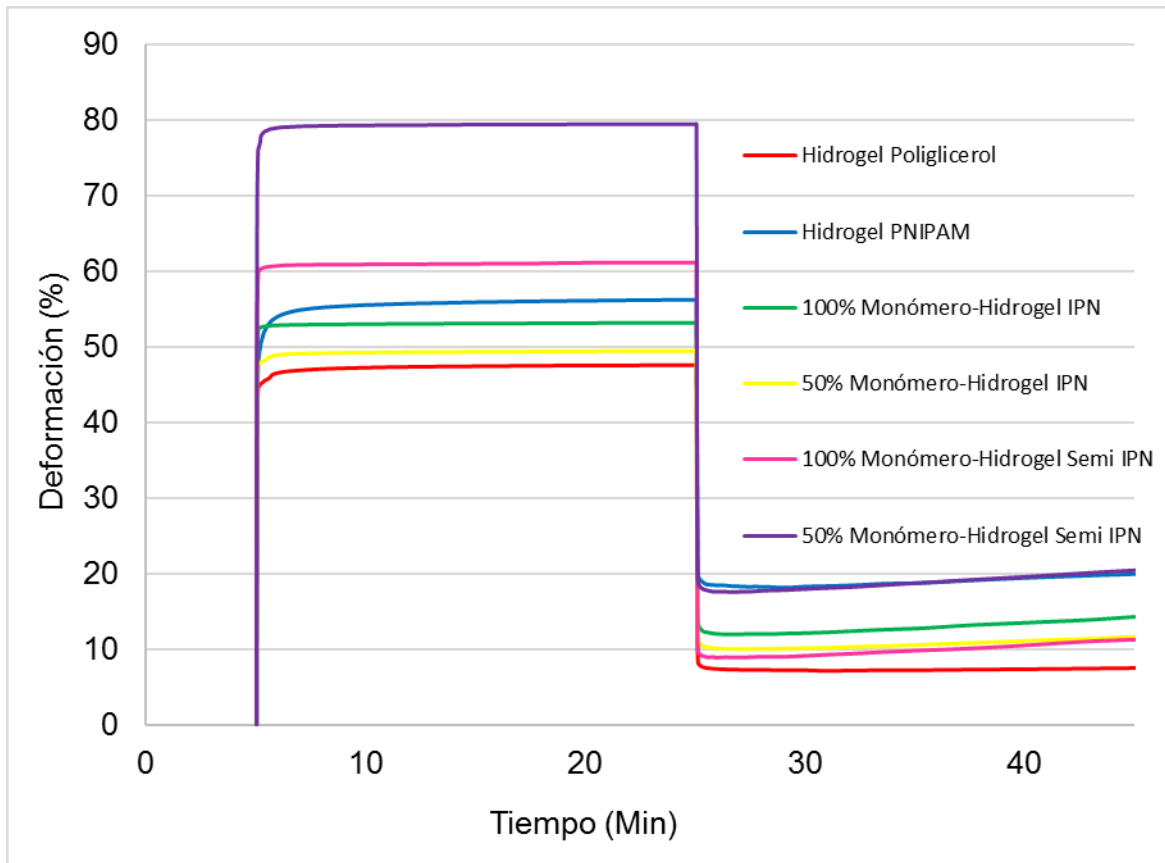
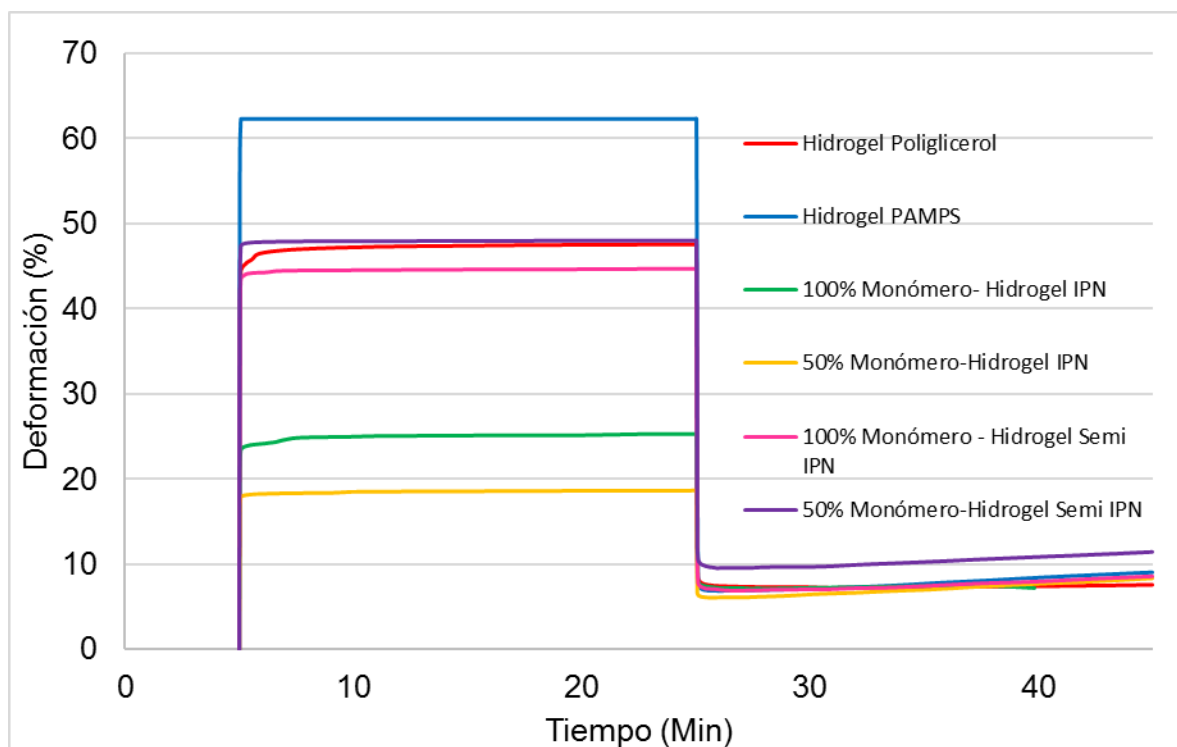


Figura 16. Análisis DMA método Creep-Relajación para los hidrogeles con redes IPN y semi IPN a partir de PAMPS.



De acuerdo a los resultados obtenidos, la capacidad de recuperación se ve influenciada por la interacción entre el tipo de monómero y el entrecruzamiento de la red (ANEXO D). Analizando las Figuras 15 y 16, se evidencia que la capacidad de recuperación en las muestras con redes poliméricas IPN y semi IPN disminuye respecto a la de los hidrogeles de Poliglicerol sin redes poliméricas Interpenetradas; esto demuestra que la presencia de dichas redes disminuye la resistencia a la deformación plástica; lo cual puede deberse a que las redes poliméricas de PNiPAam y AMPS presentan menor capacidad de recuperación que los hidrogeles de Poliglicerol, lo cual influye en la deformación plástica de todo el material, sin embargo dicho comportamiento también depende de la carga aplicada y del tiempo de recuperación al quitar la carga (Guo & Zhou, 2013), variables que no fueron consideradas para este estudio.

3. CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de hidrogeles de Poliglicerol con redes poliméricas Interpenetradas y semi Interpenetradas a partir de PNiPAam y PAMPS, lo cual permitió la combinación de propiedades individuales de cada uno de los componentes de los hidrogeles para dar como resultado nuevos materiales biodegradables capaces de responder ante estímulos externos de pH y de temperatura.

La formación de las IPN's y semi IPN's se confirmó mediante análisis de espectroscopia infrarroja (IR). Además, se realizaron pruebas de hinchamiento, que permiten inferir que el tipo de monómero usado en las redes poliméricas influye en la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles. La presencia de AMPS, favorece el incremento en el grado de hinchamiento de los hidrogeles con redes IPN's y semi IP's respecto a los hidrogeles de poliglicerol, en donde se logró un incremento hasta del 300 % en la capacidad de hinchamiento respecto a la matriz polimérica de poliglicerol, lo cual es atribuido al incremento en hidrofiliidad debido a la red interpenetrada; en medio básico se obtuvieron muestras con incremento significativo en la capacidad de hinchamiento hasta del 800%.

Finalmente, las propiedades mecánicas de deformación y elasticidad se examinaron por análisis dinámico mecánico (DMA), las cuales se vieron altamente influenciadas por el tipo de monómero y el entrecruzamiento de la red; se evidenció que los hidrogeles con redes IPN tienen menor capacidad de deformación ya que el entrecruzamiento los hace más rígidos y resistentes a impactos; se logró incrementar la capacidad de deformación hasta un 80% respecto a la matriz polimérica de poliglicerol en los hidrogeles que contienen NIPAM en sus redes interpenetradas, para los hidrogeles que contienen AMPS se obtuvo un decrecimiento hasta el 20%.

Los resultados confirman que es posible diseñar hidrogeles biodegradables que respondan a necesidades específicas en diversas aplicaciones por medio de la adición de redes poliméricas Interpenetradas y semi Interpenetradas.

RECOMENDACIONES

Ampliar el rango de la relación entre monómeros de la IPN, así como el porcentaje de entrecruzante, ya que estas variables presentan un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas y de hinchamiento de los hidrogeles.

Realizar un estudio riguroso que compruebe la termosensibilidad de los hidrogeles obtenidos con el fin de estudiar cómo influyen los tratamientos del diseño de experimentos en la LCST.

Realizar un estudio de la cinética de hinchamiento de los materiales a diferentes pH, para posibles aplicaciones agrícolas y en la liberación controlada de fármacos. Es primordial la búsqueda de otro catalizador en la síntesis de la matriz polimérica de poliglicerol, ya que, el ácido sulfúrico es tóxico y de difícil separación.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Halim And S. S. Al-Deyab, "Preparation Of Poly(Acrylic Acid)/Starch Hydrogel And Its Application For Cadmium Ion Removal From Aqueous Solutions," *React. Funct. Polym.*, Vol. 75, Pp. 1–8, Feb. 2014.
- Ahmed, E. M. "Hydrogel: Preparation, Characterization, And Applications: A Review," *J. Adv. Res.*, Vol. 6, No. 2, Pp. 105–121, 2015.
- Ávila Mendoza, C. G. "Síntesis Y Caracterización De Hidrogeles De Poliglicerol Utilizando Una Mezcla De Ácido Cítrico Y Ácido Glutámico Como Agente Entrecruzante," 2015.
- Bravo Sanabria, L. C. "Síntesis Y Caracterización De Hidrogeles De Poliglicerol Utilizando Una Mezcla De Ácido Cítrico Y Ácido Oleico Como Agente
- Beltrán Patiño, J. A. "Extracción Y Caracterización De Quitosano Del Camarón Titi Y Su Aplicación En La Liberación Controlada De Un Fármaco," Universidad Del Valle, 2010.
- Aparicio Fontalvo, Daniela. Calderón Sarmiento, "Síntesis Y Caracterización De Poli-N-Isopropilacrilamida Pnipam," Universidad Industrial De Santander, 2013.
- Barihi, E. Panahpour, M. Hossein, And M. Beni, "World Of Sciences Issn : 2307-3071 Year : 2013 Super Absorbent Polymer (Hydrogel) And Its Application In Agriculture," Pp. 223–228, 2013.
- Cano Serrano, Encarnación. Urbina Fraile, "Polímeros Inteligentes Y Aplicaciones. Informe De Vigilancia Tecnológica.," Parque Científico De La Universidad Carlos Iii De Madrid, Leganés Tecnológico, 2009.
- Comercializadora Tornado, D. Y "Tipos De Hidrogeles," 2012. .
- Coronado, S. Pekerar, A. T. Lorenzo, A. J. Müller, And M. A. Sabino, "Obtención Y Caracterización De Hidrogeles Inteligentes Del Tipo Red Interpenetrada Basados En Poli (N-Isopropil Acrilamida)," *Rev. Latinoam. Metal. Y Mater.*, Vol. 2, No. 1, Pp. 65–66, 2009.

- Entrecruzante,” Universidad Industrial De Santander, 2014.
- Gascue And R. Aguilera, “Los Hidrogeles Poliméricos Como Potenciales Reservorios De Agua Y Su Aplicación En La Germinación De Semillas De Tomate En Diferentes Tipos De Suelos,” *Rev. Iberoam. Polímeros*, Vol. 7, No. 3, Pp. 199–210, 2006.
- Gauna Gonzales, E. E. “Síntesis De Hidrogeles Interpenetrados Base Poli(N-Isopropilacrilamida) Y Quitosán Para La Obtención De Nanopartículas Magnéticas,” Universidad Autónoma De Nuevo León, 2012.
- Gil, F. X, Pele, “Obtención Y Caracterización De Geles Para Su Utilización Como Andamios En Ingeniería De Tejidos,” Universitat Politècnica De Catalunya, 2006.
- González Tellez, Carlos Steven. Zea Ballesteros, “Síntesis Y Caracterización De Hidrogeles A Partir De La Esterificación De Poliglicerol Con Ácido Oleico,” Universidad Industrial De Santander, 2014.
- Guan, H. Cui, W. Ma, Y. Zheng, Y. Tian, And J. Hu, “An Enhanced Drought-Tolerant Method Using Sa-Loaded Pamps Polymer Materials Applied On Tobacco Pelleted Seeds,” *Sci. World J.*, Vol. 2014, 2014.
- Guo, L. Zhou, And J. Lv, “Effects Of Expandable Graphite And Modified Ammonium Polyphosphate On The Flame-Retardant And Mechanical Properties Of Wood Flour-Polypropylene Composites,” *Polym. Polym. Compos.*, Vol. 21, No. 7, Pp. 449–456, 2013.
- Hawkins, M. E. Tolbert, B. Newton, T. A. Milbrandt, D. A. Puleo, And J. Z. Hilt, “Tuning Biodegradable Hydrogel Properties Via Synthesis Procedure,” *Polymer (Guildf)*., Vol. 54, No. 17, Pp. 4422–4426, Aug. 2013.
- Hoare And D. S. Kohane, “Hydrogels In Drug Delivery: Progress And Challenges,” *Polymer (Guildf)*., Vol. 49, No. 8, Pp. 1993–2007, Apr. 2008.
- Kaderli, C. Boulocher, E. Pillet, D. Watrelot-Virieux, A L. Rougemont, T. Roger, E. Viguier, R. Gurny, L. Scapozza, And O. Jordan, “A Novel Biocompatible

- Hyaluronic Acid-Chitosan Hybrid Hydrogel For Osteoarthritis Therapy.," Int. J. Pharm., Vol. 483, No. 1–2, Pp. 158–68, Apr. 2015.
- Katime, I. "Hidrogeles Inteligentes," Rev. Iberoam. Polímeros, Vol. 5, No. 5, P. 10, 2000.
- Kurečić, S. S. Majda, And S. K. Karin, "Uv Polymerization Of Poly (N-Isopropylacrylamide) Hydrogel," Mater. Tehnol., Vol. 46, No. 1, Pp. 87–91, 2012.
- Li, J. Fan, Z. Shi, M. Lian, M. Tian, And J. Yin, "Preparation And Characterization Of Sulfonated Graphene-Enhanced Poly (Vinyl Alcohol) Composite Hydrogel And Its Application As Dye Absorbent," Polymer (Guildf)., Vol. 60, Pp. 96–106, Mar. 2015.
- Lin, L. Chen, Y. P. Zhao, And Z. Z. Dong, "Synthesis And Characterization Of Thermoresponsive Shape-Memory Poly(Stearyl Acrylate-Co-Acrylamide) Hydrogels," J. Mater. Sci., Vol. 45, No. 10, Pp. 2703–2707, 2010.
- Martinez Colmenares, Anyelo Alexander Uribe Santos, "Síntesis Y Caracterización De Un Hidrogel A Partir De Acido Citrico Como Agente Entrecruzante," Universidad Industrial De Santander, 2014.
- Mayo Pedrosa, M. "Pellets Sensibles A Estímulos Para Liberación Controlada De Medicamentos: Reticulación De Matrices Y Formación De Cubiertas In Situ," Universidad De Santiago De Compostela, 2008.
- Mccrum, N.; Buckley, Principles Of Polymer Engineering. En: Viscoelasticity, 2 Ed. Estados Unidos: Oxford University Press, 2014.
- Ohring, "Mechanical Behavior Of Solids," In Engineering Materials Science, 1 Ed., Reino Unido, Pp. 300–334, 2014.
- Orozco Solarte, C. E. "Obtención Mediante Procesos Quimioenzimáticos De Derivados Del Glicerol," Universitat De Lleida, 2012.
- Pardo And S. Travieso, "Hidrogeles Termosensibles Y Fotopolimerizables

- Derivados De Pluronic Para Aplicaciones Biomédicas,” 2014.
- Pelton, R. “Poly(N-Isopropylacrylamide) (PnIPam) Is Never Hydrophobic,” *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 348, No. 2, Pp. 673–674, 2010.
- Peteu, F. Oancea, O. A. Siciua, F. Constantinescu, And S. Dinu, “Responsive Polymers For Crop Protection,” *Polymers (Basel)*., Vol. 2, No. 3, Pp. 229–251, Aug. 2010.
- Reyna, V. M. “Producción De Pinus Greggii Engelm. En Mezclas De Sustrato Con Hidrogel Y Riego, En Vivero.,” *Agrociencia*, Vol. 45, Pp. 389–398, 2011.
- Riyajan, W. Sukhlaaied, And W. Keawmang, “Preparation And Properties Of A Hydrogel Of Maleated Poly(Vinyl Alcohol) (Pvam) Grafted With Cassava Starch.,” *Carbohydr. Polym.*, Vol. 122, Pp. 301–7, May 2015.
- Sahiner, N. “In Situ Metal Particle Preparation In Cross-Linked Poly(2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propansulfonic Acid) Hydrogel Networks,” *Colloid Polym. Sci.*, Vol. 285, No. 3, Pp. 283–292, Oct. 2006.
- Salehpour, S. “Department Of Chemical And Biological Engineering Synthesis Of Stimuli-Responsive Hydrogels From Glycerol By Chemical Engineering,” University Of Ottawa, 2012.
- Schmaljohann, D. “Thermo- And Ph-Responsive Polymers In Drug Delivery.,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, Vol. 58, No. 15, Pp. 1655–70, Dec. 2006.
- Shivashankar And B. K. Mandal, “A Review On Interpenetrating Polymer Network,” Vol. 4, Pp. 1–7, 2012.
- Soto, D. O. H. “Métodos Para Preparar Hidrogeles Químicos Y Físicos Basados En Almidon,” Vol. 32, No. 2, Pp. 154–17, 2012.
- Thipmonta, N. “Thermally Sensitive Conducting Hydrogels,” 2013.
- Wang, D.-J. Huang, Y.-R. Kang, And A.-Q. Wang, “One-Step In Situ Fabrication Of A Granular Semi-Ipn Hydrogel Based On Chitosan And Gelatin For Fast And Efficient Adsorption Of Cu²⁺ Ion.,” *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, Vol. 106,

Pp. 51–9, Jun. 2013.

Wang, X. Shi, W. Wang, And A. Wang, “Synthesis, Characterization, And Swelling Behaviors Of A Ph-Responsive Cmc-G-Poly(Aa-Co-Amps) Superabsorbent Hydrogel,” *Turkish J. Chem.*, Vol. 37, No. 1, Pp. 149–159, 2013.

Williams, A. N. Malik, T. K. Kim, P. N. Manson, And J. H. Elisseeff, “Variable Cytocompatibility Of Six Cell Lines With Photoinitiators Used For Polymerizing Hydrogels And Cell Encapsulation,” *Biomaterials*, Vol. 26, No. 11, Pp. 1211–1218, Apr. 2005.

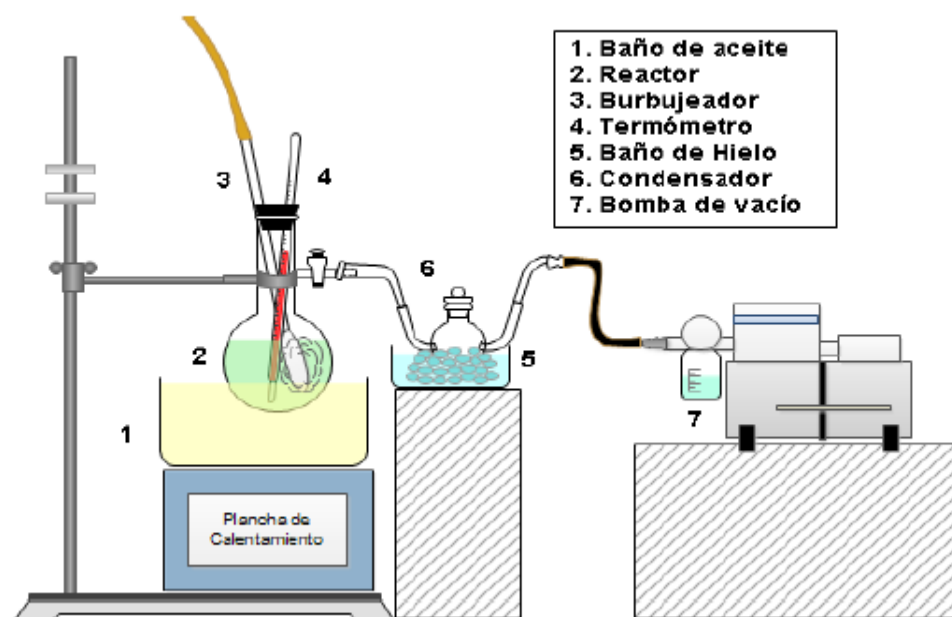
Yodmuang, S. L. Mcnamara, A. B. Nover, B. B. Mandal, M. Agarwal, T.-A. N. Kelly, P.-H. G. Chao, C. Hung, D. L. Kaplan, And G. Vunjak-Novakovic, “Silk Microfiber-Reinforced Silk Hydrogel Composites For Functional Cartilage Tissue Repair.,” *Acta Biomater.*, Vol. 11, Pp. 27–36, Jan. 2015.

ANEXOS

ANEXO A : Montaje usado en la síntesis de hidrogeles de Poliglicerol Ester.

La polimerización y el entrecruzamiento se llevan a cabo en el mismo montaje, el cual está conformado por un reactor (1) de 50 ml que posee tres boquillas; como se muestra en la *Figura A 1*, que permiten la entrada de Nitrógeno para mantener un ambiente inerte durante la reacción, el control de la temperatura dentro del reactor, y el ingreso de reactivos y la boquilla (6) es una salida lateral por donde se retira el vapor de agua que produce la reacción, con el fin de favorecer la formación de productos. El reactor se ubica sobre un baño termostato que mantiene la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

Figura A 1. Montaje para la síntesis de hidrogeles de Poliglicerol Ester.



Fuente: Bravo, C. Solano, L. [11]

ANEXO B : Resultados ANOVA tomando como variable de respuesta el porcentaje de hinchamiento.

Análisis de varianza de tres factores realizado en Design Expert 9. A continuación se muestran los resultados, para la serie de muestras hechas para el hinchamiento cada 5 minutos durante 40 minutos.

Respuesta: Porcentaje de Hinchamiento	
Tratamiento	p-Value
A-Monómero	0.0011
B-Porcentaje de monómero	0.8343
C-Entrecruzamiento	0.1031
AB	0.0181
AC	0.3050
BC	0.4983
ABC	0.1310

Tabla B 1. Resultados del análisis ANOVA por Design Expert 9 para el porcentaje de hinchamiento como variable de respuesta.

Según el resultado ANOVA, el porcentaje de monómero y la interacción entre el porcentaje de monómero y el monómero de la red interpenetrada influyen significativamente en la capacidad de hinchamiento.

Figura B 1. Efecto de la interacción de variables de diseño en el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles con redes IPN sintetizados

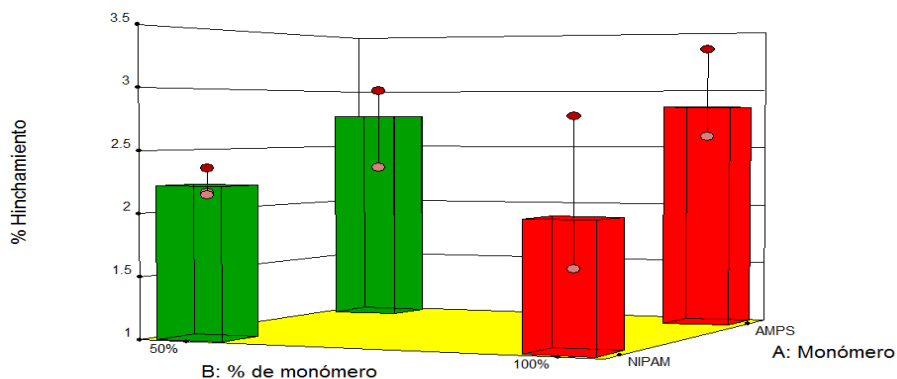
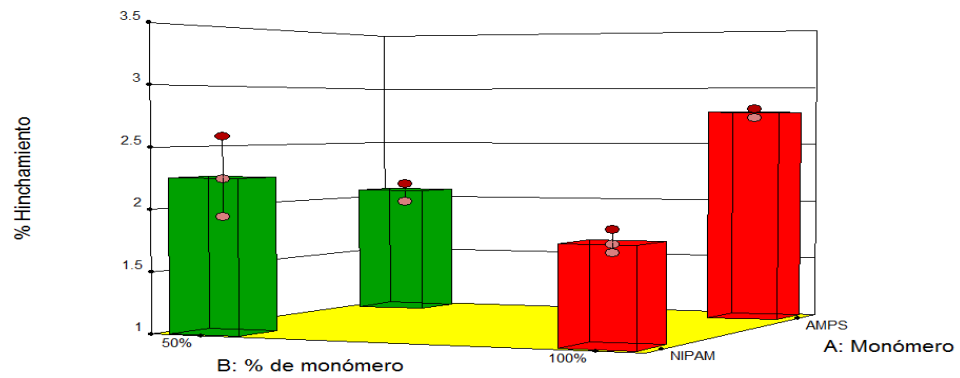


Figura B 2. Efecto de la interacción de variables de diseño en el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles con redes Semi IPN sintetizados



ANEXO C : Resultados ANOVA tomando como variable de respuesta el porcentaje de deformación y la capacidad de recuperación obtenidas en los análisis DMA.

Análisis de varianza de tres factores realizado en Design Expert 9. A continuación se muestran los resultados tomando como variables de respuesta el porcentaje de deformación y la capacidad de recuperación obtenidos del análisis DMA usando el método deformación-relajación.

Respuesta: Porcentaje de Deformación	
Tratamiento	p-Value
A-Monómero	0.7953
B-Porcentaje de monómero	0.0379
C-Entrecruzamiento	0.0193
AB	0.4256
AC	0.3690
BC	0.4072
ABC	0.1510

Tabla C 1. Resultados del análisis ANOVA por Design Expert 9 para el porcentaje de deformación como variable de respuesta

Respuesta: Porcentaje de Recuperación	
Tratamiento	p-Value
A-Monómero	0.4360
B-Porcentaje de monómero	0.0122
C-Entrecruzamiento	0.1390
AB	0.2598
AC	0.4569
BC	0.0052
ABC	0.3258

Tabla C 2. Resultados del análisis ANOVA por Design Expert 9 para el porcentaje de recuperación como variable de respuesta

Figura C 3. . Efecto de la interacción de variables de diseño en el porcentaje de deformación de los hidrogeles

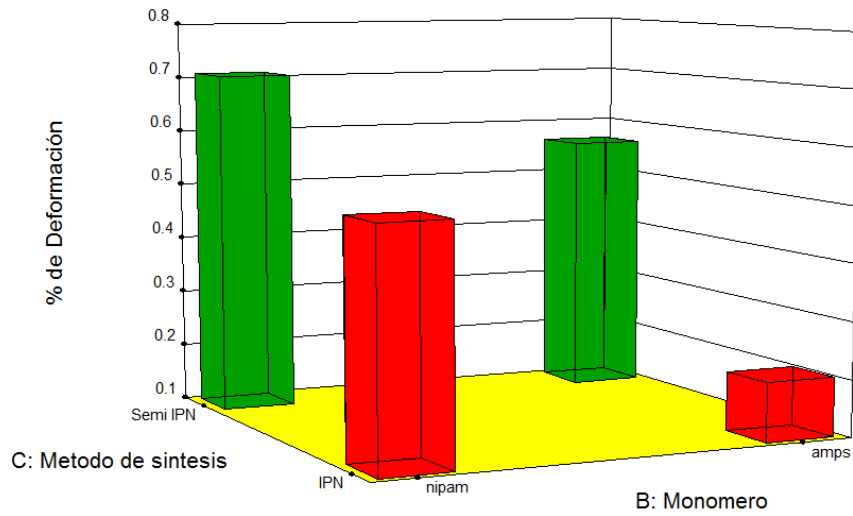
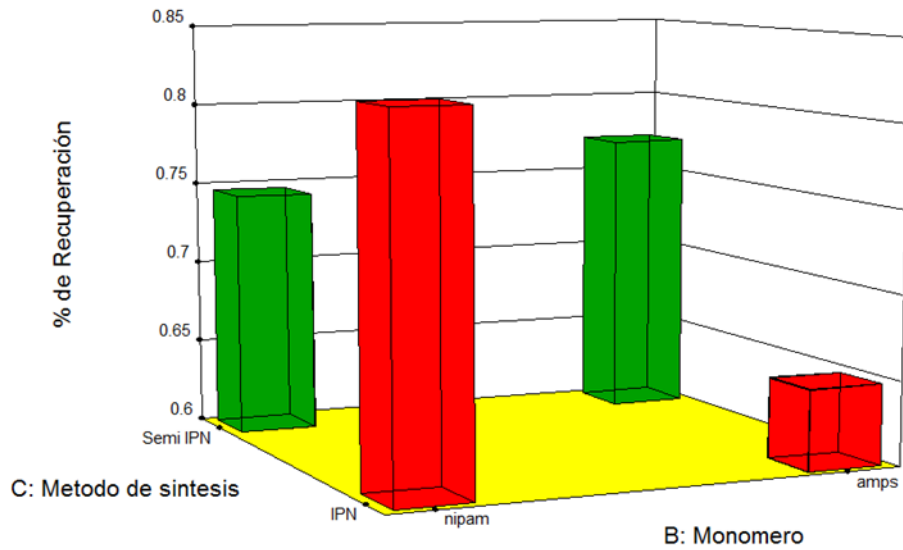


Figura C 4. Efecto de la interacción de variables de diseño en el porcentaje de recuperación de los hidrogeles



ANEXO D : Análisis DMA para las muestras de hidrogeles obtenidas del diseño de experimentos.

Se realizaron análisis DMA para conocer las propiedades mecánicas del material sintetizado, en capítulo 5.5 se muestra el análisis de los resultados que se le hicieron a las muestras de hidrogel hinchadas, a continuación, se muestran los datos obtenidos de deformación y recuperación a lo largo del tiempo usando el método creep-relajación.

Tabla D 1. Resultados del método creep-relajación para los hidrogeles con redes poliméricas a partir de PNiPAam.

Muestra de Hidrogel	Poliglicerol	100% NiPAam-Red IPN	50% NiPAam - Red IPN	100% NiPAam - Red Semi IPN	50% NiPAam - Red Semi IPN
% de Deformación	47.57%	53.11%	49.42%	62.59%	79.37%
% de Recuperación	84.42%	79.43%	84.34%	75.35%	74.21%

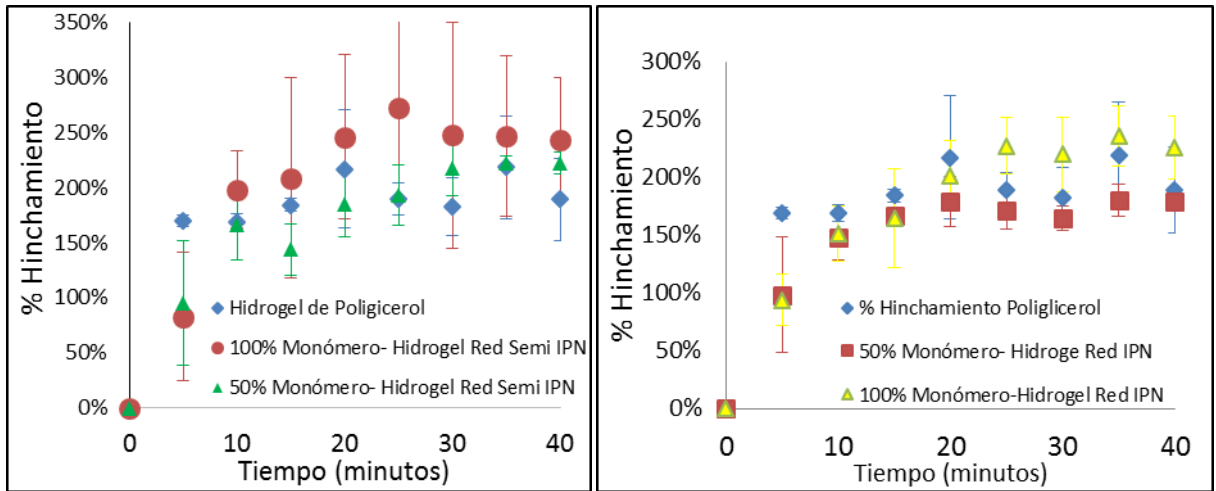
Tabla D 2. Resultados del método creep-relajación para los hidrogeles con redes poliméricas a partir de PAMPS.

Muestra de Hidrogel	Poliglicerol	100% AMPS-Red IPN	50% AMPS-Red IPN	100% AMPS - Red Semi IPN	50% AMPS - Red Semi IPN
% de Deformación	47.57%	22.4%	18.7%	44.58%	47.9%
% de Recuperación	84.42%	65.0%	64.8%	76.7%	77.9%

ANEXO E : Resultados de las pruebas de hinchamiento cada cinco minutos

A continuación, se presentan gráficamente las pruebas de hinchamiento hechas a cada una de la muestra durante 40 min cada cinco minutos.

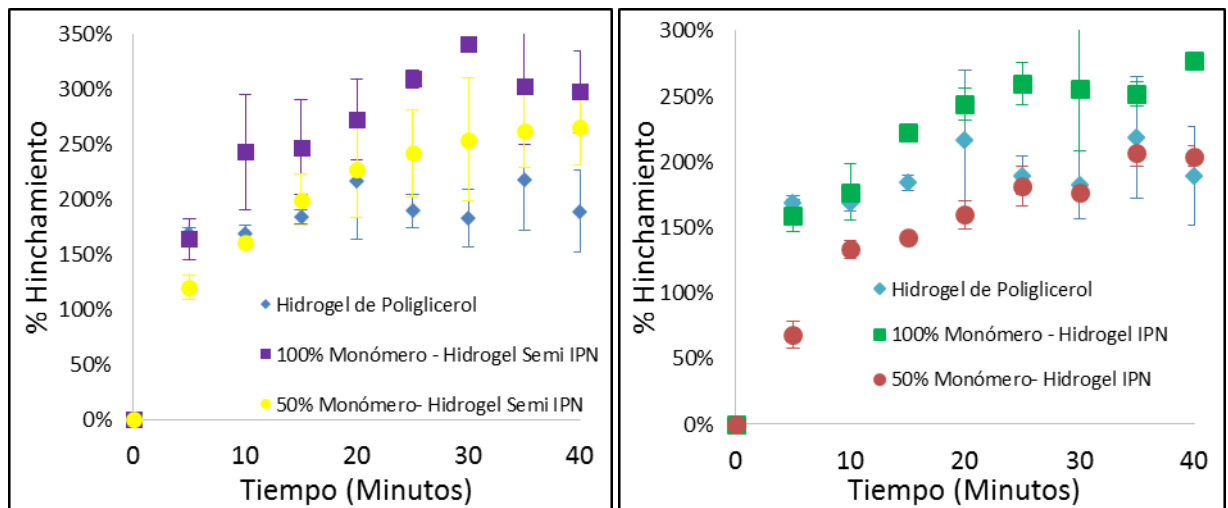
Figura E1. Pruebas de Hinchamiento cada 5 minutos usando como monómero el NIPAAM



14. a) Redes poliméricas Semi IPN

14. b) Redes poliméricas IPN

Figura E2. Pruebas de Hinchamiento cada 5 minutos usando como monómero el AMPS

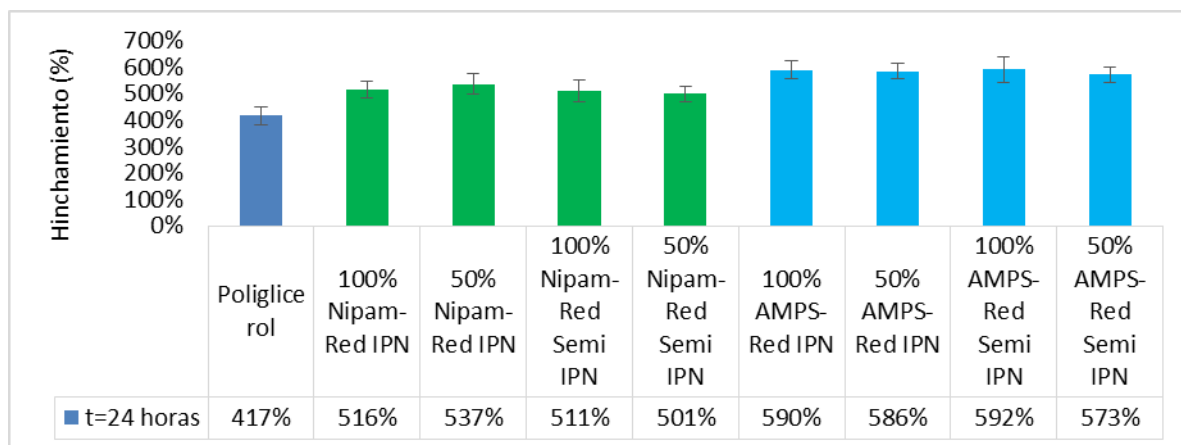


15. a) Redes poliméricas Semi IPN

15. b) Redes poliméricas IPN

ANEXO F : Prueba de hinchamiento a un tiempo de 24 horas para todas las muestras.

Figura F1. Prueba de hinchamiento a un tiempo de 24 horas para todas las muestras.



En la *Figura F 1*, se observa que el grado de hinchamiento aumenta al adicionar el NiPAam y la AMPS respecto a la matriz polimérica de Poliglicerol. Además, los resultados permiten confirmar que la adición del monómero optimiza la capacidad de hinchamiento de la matriz polimérica y que dicha optimización varía según el tipo de monómero adicionado; en este caso el AMPS posee mayor afinidad hidrófila que el NiPAam y esto se ve reflejado en un aumento significativo en el porcentaje de hinchamiento de las muestras que contienen AMPS respecto a las que contienen NiPAam.

ANEXO G: Gráficas espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

A continuación, se muestran los espectros infrarrojos de los hidrogeles obtenidos.

Figura G1. Espectro para hidrogel de poliglicerol.



Figura G2. Espectro para hidrogel de PAMPS.

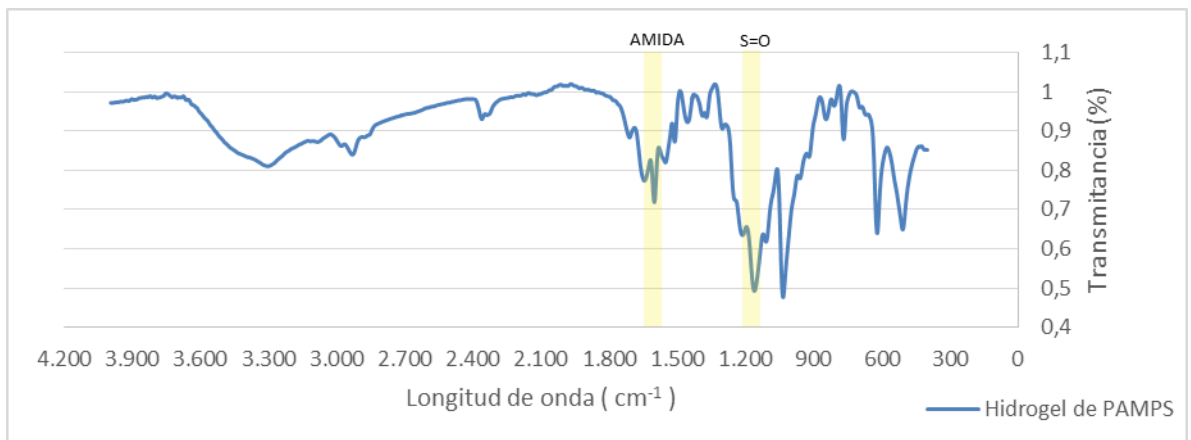


Figura G3. Espectro para muestra de hidrogel IPN-100% AMPS.

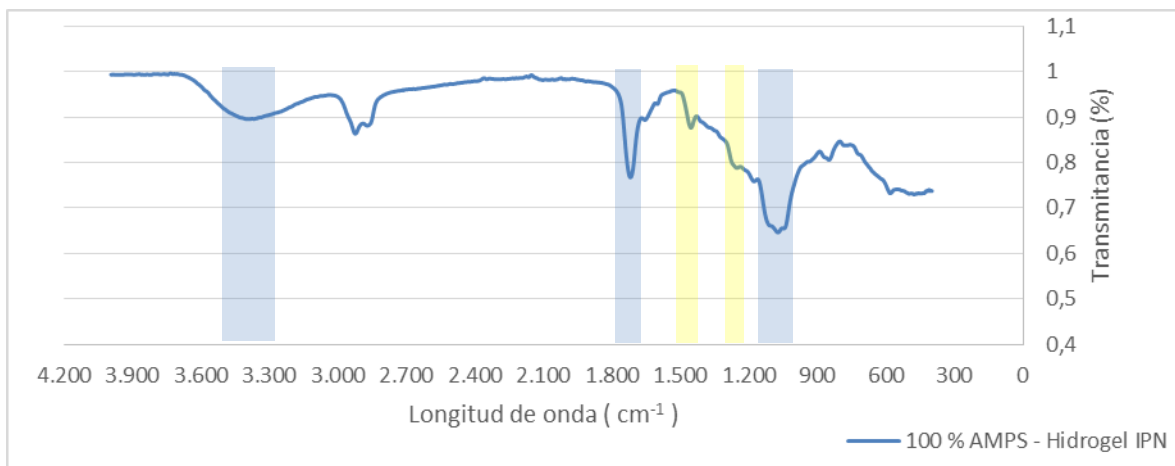


Figura G4. Espectro para muestra de hidrogel IPN-50% AMPS

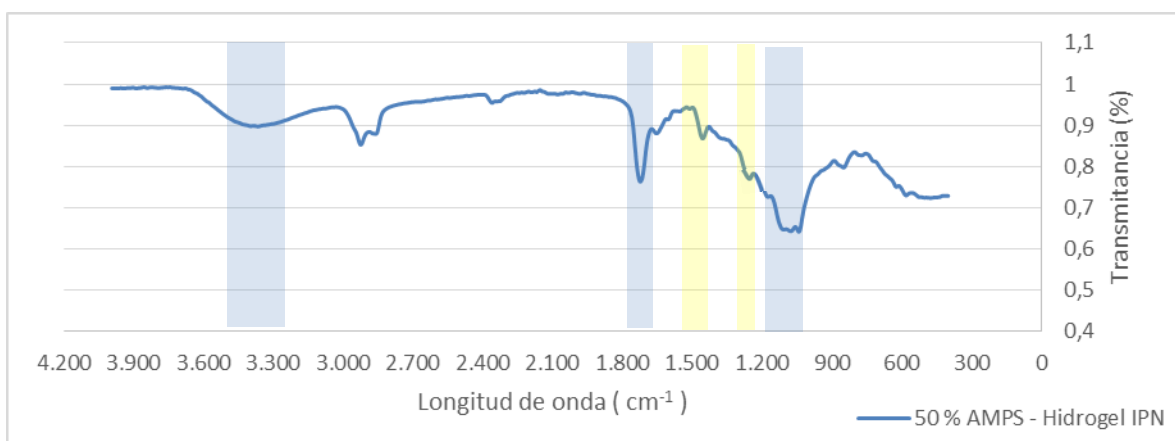


Figura G5. Espectro para muestra de hidrogel semi IPN-100% AMPS

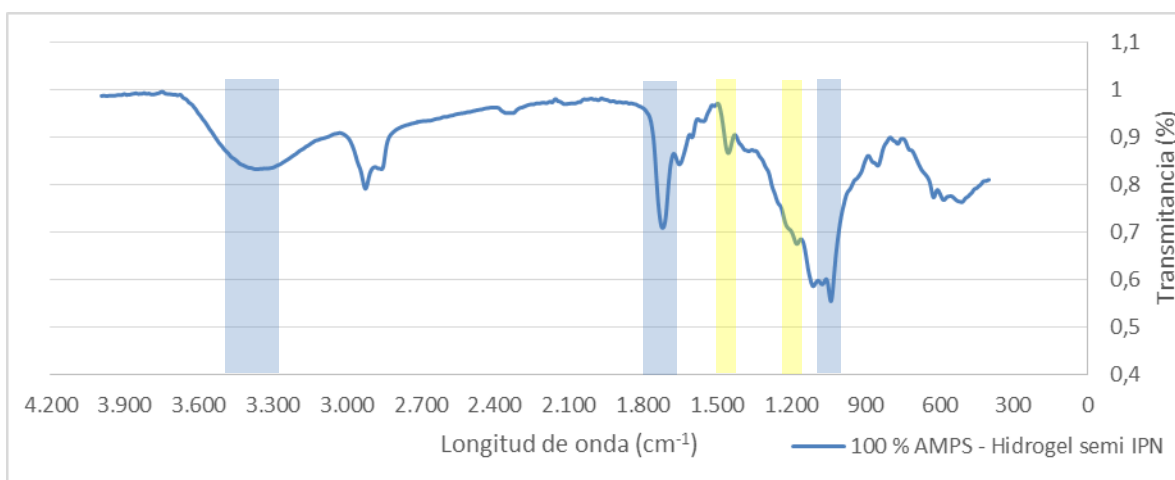


Figura G6. Espectro para muestra de hidrogel semi IPN-50% AMPS

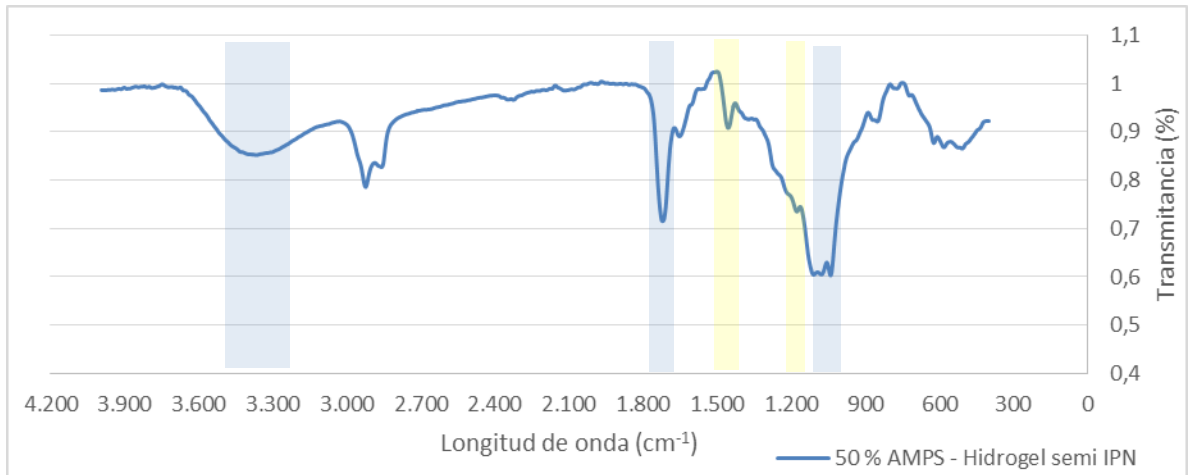


Figura G7. Espectro para hidrogel de PNIPAM.

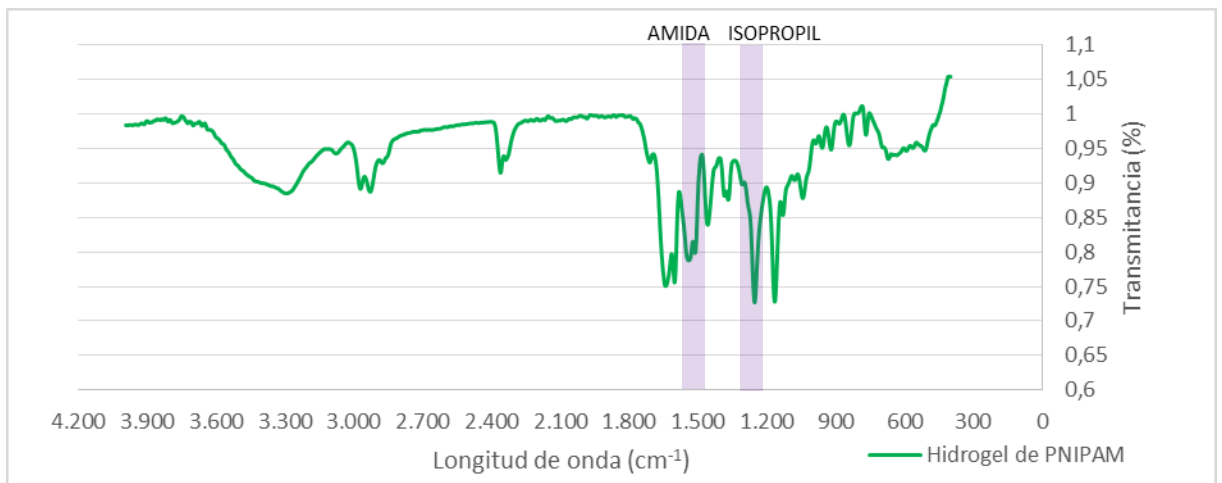


Figura G8. Espectro para muestra de hidrogel IPN-100% NIPAM

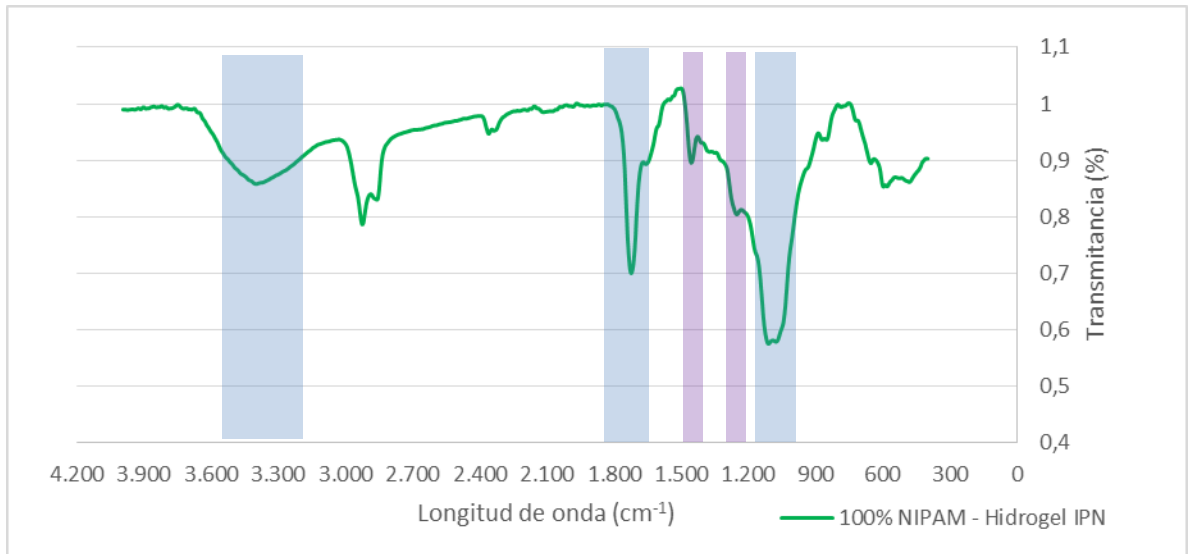


Figura G9. Espectro para muestra de hidrogel IPN-50% NIPAM

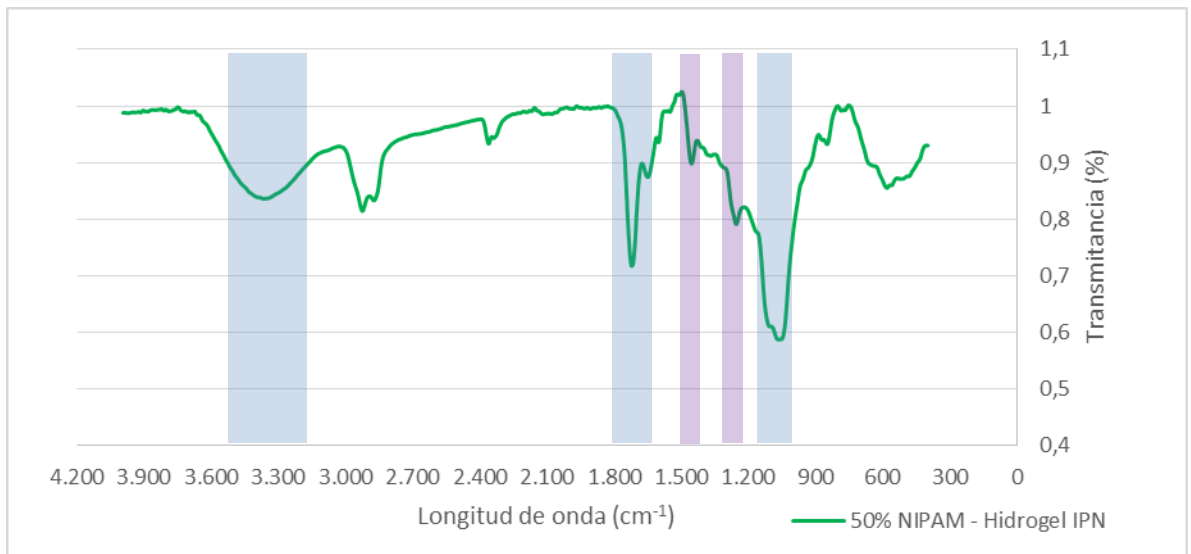


Figura G10. Espectro para muestra de hidrogel semi IPN-100% NIPAM

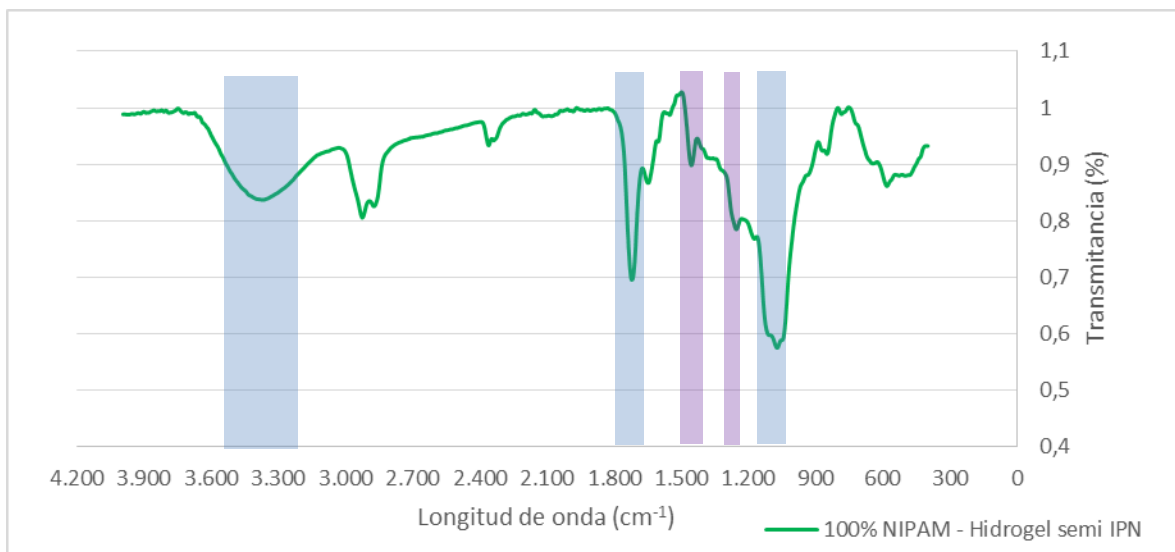


Figura G11. Espectro para muestra de hidrogel semi IPN-50% NIPAM

