

**EFFECTOS DE CAMBIOS EN LA INTENSIDAD DE LUZ UV DURANTE LA  
FOTOPOLIMERIZACION DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA EN SU  
NANOPOROSIDAD**

**ANGEL DARIO GONZALEZ DELGADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2008**

**EFFECTOS DE CAMBIOS EN LA INTENSIDAD DE LUZ UV DURANTE LA  
FOTOPOLIMERIZACION DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA EN SU  
NANOPOROSIDAD**

**ANGEL DARIO GONZALEZ DELGADO**

**Trabajo presentado como requisito para optar al titulo de  
Ingeniero Químico**

**Director**

**Ph D. VICTOR M. UGAZ  
TEXAS A&M UNIVERSITY**

**Lector**

**Msc. JOSE CARLOS GUTIERREZ  
UIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2008**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a mis padres, Gregorio de los Ángeles y Carmenza, por brindarme la oportunidad de estudiar lo que me gusta y apoyarme en mi decisión de realizar la pasantía en Texas A&M, a la familia González y a la familia Delgado, por su fe en mi.

Agradezco también al profesorado de la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander por sus enseñanzas y por brindarme la oportunidad de participar en el convenio UIS-TAMU.

Un sincero agradecimiento al Dr. Víctor M. Ugaz, por mostrarme, enseñarme, y guiarme por el fascinante mundo de la investigación, a mis compañeros del Dr. Ugaz research group, por su colaboración, y al profesor José Carlos Gutiérrez por su orientación en esta última etapa.

Finalmente quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todos mis amigos, especialmente a Luis Enrique, Alexander, Yadira y Oscar por su compañía, colaboración e invaluable apoyo en los momentos difíciles, sin ustedes no lo hubiera logrado, a Gloria, por las correcciones realizadas a este libro, a Ana, por su constante respaldo, y a Otto, Ivonne y Paola por ser mi familia en tierras lejanas.

A todas aquellas personas que  
en algún momento de la vida  
creyeron en mí.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>CAPITULO</b>	<b>pag.</b>
<b>1. INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>2. FUNDAMENTO TEORICO.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 HIDROGELES POLIMERICOS.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1 Hidrogeles de poliacrilamida.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.2 Concentración de monómero y entrecruzante.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 LA FOTOPOLIMERIZACION COMO TECNICA DE PREPARACIÓN DE HIDROGELES.....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 CARACTERIZACION DE HIDROGELES.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3.1 Reología in situ.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3.1.1 Comportamiento reológico de un hidrogel durante la fotopolimerización.....</b>	<b>9</b>
<b>2.3.2 Termoporometría.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3.2.1 Aplicación de la termoporometría en hidrogeles de poliacrilamida.....</b>	<b>12</b>
<b>2.3.2.2 Obtención de la distribución de tamaños de poro.....</b>	<b>12</b>

<b>3. MATERIALES Y METODOLOGIA.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1 PREPARACIÓN DE HIDROGELES.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2 EXPERIMENTOS DE REOLOGÍA IN SITU.....</b>	<b>14</b>
<b>3.3 EXPERIMENTOS DE TERMOPOROMETRÍA.....</b>	<b>15</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>16</b>
<b>4.1 EFECTO DE CAMBIOS INSTANTANEOS DE INTENSIDAD UV.....</b>	<b>17</b>
<b>4.1.1 Incremento de la intensidad lumínica en un momento específico de la fotopolimerización.....</b>	<b>17</b>
<b>4.1.2 Disminución de la intensidad lumínica en un momento específico de la fotopolimerización.....</b>	<b>19</b>
<b>4.2 EFECTO DE CAMBIOS GRADUALES EN LA INTENSIDAD DE LUZ UV.....</b>	<b>21</b>
<b>4.2.1 Efecto de cambios graduales de intensidad UV en el comportamiento reológico.....</b>	<b>22</b>
<b>4.2.2 Efecto en la distribución de tamaño de poro.....</b>	<b>25</b>
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>28</b>
<b>6. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>29</b>
<b>7. REFERENCIAS.....</b>	<b>30</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Estructura básica de un hidrogel polimérico	3
<b>Figura 2.</b> Entrecruzamiento entre acrilamida y bisacrilamida	4
<b>Figura 3.</b> Procedimiento para la determinación del tamaño de poro mediante reología in situ [6]	8
<b>Figura 4.</b> Evolución de $G'$ y $G''$ durante la polimerización de un hidrogel [19]	9
<b>Figura 5.</b> Condición típica para un experimento de termoporometría cuando un exceso de agua es agregado a un material poroso [20]	10
<b>Figura 6.</b> Diagrama obtenido de un calorímetro diferencial de barrido donde se muestran los tres métodos de determinación de la caída de la temperatura de fusión $\Delta T$ [20].	11
<b>Figura 7.</b> Procedimiento para la obtención de la distribución de tamaño de poro en un hidrogel de poliacrilamida mediante termoporometría [6].	12
<b>Figura 8.</b> Método para la transformación de datos arrojados por el calorímetro diferencial de barrido en datos de distribución de diámetros de poro.	13
<b>Figura 9.</b> Reómetro Parr-physica MCR-300	15
<b>Figura 10.</b> Calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer Pyris-1 con sistema de congelación de nitrógeno líquido.	15
<b>Figura 11.</b> Comportamiento reológico de hidrogeles que sufrieron incrementos instantáneos de intensidad de luz UV en su proceso de fotopolimerización.	17

<b>Figura 12.</b> Tamaños de poro promedio para hidrogeles de poliacrilamida que sufrieron un incremento en la intensidad lumínica durante su fotopolimerización.	18
<b>Figura 13.</b> Comportamiento reológico de hidrogeles que sufrieron disminuciones instantáneas de intensidad de luz ultravioleta durante su fotopolimerización.	19
<b>Figura 14.</b> Tamaños de poro promedio para hidrogeles de poliacrilamida que sufrieron una disminución de intensidad lumínica durante su fotopolimerización.	20
<b>Figura 15.</b> Variación de los tamaños de poro para hidrogeles de poliacrilamida como efecto de variaciones graduales a diferentes razones de cambio.	22
<b>Figura 16.</b> Comparación de comportamientos reológicos de dos hidrogeles que sufren incrementos de intensidad de luz ultravioleta de la misma magnitud, pero a una razón de cambio diferente en el intervalo de 142 a 698 mW/cm <sup>2</sup> .	23
<b>Figura 17.</b> Comparación de comportamientos reológicos de dos hidrogeles que sufren disminuciones de intensidad de luz ultravioleta de la misma magnitud, pero a una razón de cambio diferente en el intervalo de 698 a 142 mW/cm <sup>2</sup> .	24
<b>Figura 18.</b> Diferencia entre las distribuciones de tamaños de poro de hidrogeles de poliacrilamida polimerizados a intensidad UV constante y variable (incremento) respectivamente.	25
<b>Figura 19.</b> Diferencia entre las distribuciones de tamaños de poro de hidrogeles de poliacrilamida polimerizados a intensidad UV constante y variable (disminución) respectivamente.	26
<b>Figura 20.</b> Efecto de incrementos y disminuciones de intensidad lumínica en el comportamiento reológico y la nanoestructura de hidrogeles de poliacrilamida.	27

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Ventajas de la fotopolimerización frente a la polimerización química.	6
<b>Tabla 2.</b> Sumario de técnicas de determinación de tamaño de poro.	7
<b>Tabla 3.</b> Correlaciones semiempíricas utilizadas para la determinación del radios de poro a partir de datos de calorimetría diferencial de barrido.	11
<b>Tabla 4.</b> Características de hidrogeles fotopolimerizados a intensidad lumínica constante.	16

## RESUMEN

**TITULO:** EFECTOS DE CAMBIOS EN LA INTENSIDAD DE LUZ UV DURANTE LA FOTOPOLIMERIZACION DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA EN SU NANOPOROSIDAD\*

**Autor:** ANGEL DARIO GONZALEZ DELGADO\*\*

Palabras clave: Fotopolimerización, reología in situ, termoporometría, comportamiento reológico, tamaño de poro promedio, distribución de tamaños de poro.

### DESCRIPCION

La utilización de un hidrogel de poliacrilamida para una aplicación determinada depende de parámetros tales como la estructura nanoporosa, las propiedades mecánicas, el tamaño de poro promedio y la distribución de tamaño de poro. La polimerización mediante radiación ultravioleta es una técnica eficiente para la obtención de estos hidrogeles debido a la influencia directa que posee en la cinética de la reacción, se sabe que la intensidad de luz ultravioleta a la que sea fotopolimerizado un hidrogel afecta todas las propiedades anteriormente mencionadas, pero no se ha estudiado el comportamiento de estos hidrogeles cuando la intensidad lumínica con las que son polimerizados es variable durante el proceso, ni el efecto que esto pueda tener en la nanoestructura final del polímero.

Para caracterizar y detectar los efectos de esas variaciones de intensidad de luz ultravioleta en los hidrogeles se utilizó reología in situ y termoporometría, se emplearon geles con la misma concentración de monómero, entrecruzante, fotoiniciador y con el mismo solvente y se fotopolimerizaron con variaciones predeterminadas en la intensidad de luz UV que incidía sobre ellos.

Se demostró que la variación en la intensidad lumínica durante la polimerización afecta el comportamiento reológico del hidrogel durante la misma, y las características finales de la matriz polimérica, también se demostró que se puede utilizar esta variación para obtener hidrogeles con el mismo tamaño de poro promedio, pero con diferente distribución de tamaños de poro.

---

\* TRABAJO DE GRADO

\*\* FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS, ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA.  
DIRECTOR: Ph.D Víctor M. Ugaz. LECTOR: MSc. José Carlos Gutiérrez

## ABSTRACT

**TITLE:** EFFECTS OF CHANGES OF ULTRAVIOLET LIGHT INTENSITY DURING PHOTOPOLYMERIZATION OF POLYACRYLAMIDE HYDROGELS ON THE NANOPOROSITY\*

**Author:** ANGEL DARIO GONZALEZ DELGADO\*\*

**Keywords:** Photopolymerization, rheology in situ, thermoporometry, rheologic behavior, mean pore size, pore size distribution.

## DESCRIPTION

The use of a polyacrylamide hydrogel in a specific application depends of parameters such as the nanoporous structure, mechanical properties, mean pore size and pore size distribution. The UV initiated polymerization is an efficient technique for obtain this kind of hydrogels due to it's direct influence on the reaction kinetics. Is known that the UV light intensity changes all the properties previously mentioned, but studies about the behavior of these hydrogels when the UV light intensity is changed during photopolymerization and it's effect on the final nanoporous morphology of the hydrogel, doesn't exists.

Characterization tools such as rheology in situ and thermoporometry were used for detect these effects, polyacrylamide hydrogels were prepared using the same monomer, crosslinker and photoinitiator concentration, and the same kind of solvent were used for all experiments, UV Light intensity variations were previously calculated.

UV Light intensity variation changes the rheological behavior of the hydrogel during photopolymerization and the final nanomorphology of the polymer matrix, also, is shown that UV intensity variations can be used for obtain hydrogels with the same mean pore size, but different pore size distributions.

---

\* UNDERGRADUATE THESIS WORK

\*\* FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS, ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA.  
DIRECTOR: Ph.D Víctor M. Ugaz, TEXT READER: MSc. José Carlos Gutiérrez

## 1. INTRODUCCION

Los hidrogeles nanoporosos son motivo de investigación actualmente debido a sus características fisicoquímicas tanto de sólido como de líquido, su elasticidad mecánica, la capacidad de sus cadenas de monómeros para formar redes tridimensionales, y de atrapar disolventes en grandes cantidades hasta alcanzar un equilibrio de hinchamiento [1]. Todas estas propiedades son aprovechadas en diferentes aplicaciones como liberación controlada de medicamentos, elaboración de soportes biocompatibles para la regeneración de tejidos [2], y separación selectiva de ADN, proteínas y macromoléculas [3].

Todas las aplicaciones anteriormente mencionadas, y el aprovechamiento de estos hidrogeles en otras aplicaciones, se encuentran estrechamente relacionadas con la nanoestructura de la matriz polimérica y específicamente con el tamaño de poro promedio y la distribución de tamaños de poro, la eficiencia de la optimización de estas dos características define la eficiencia del hidrogel en cada aplicación específica, por lo cual el estudio, la predicción, el control y la reproducibilidad de nanoestructuras constituye una meta y a la vez un desafío para la ingeniería moderna.

La técnica de polimerización mediante luz ultravioleta, ha emergido como un método fácil y eficiente para la obtención de hidrogeles [4]. Se ha demostrado que la intensidad de luz ultravioleta a la que se fotopolimerice un hidrogel, afecta sus propiedades mecánicas y su nanoestructura [5]. Una de las ventajas más importantes de la fotopolimerización, es el control de la cinética de la reacción con solo activar o desactivar la fuente de luz UV en cualquier momento de la reacción.

Sin embargo, estudios sobre el aprovechamiento de esta ventaja para la manipulación dinámica de la cinética de la reacción mediante variaciones de la intensidad lumínica durante el proceso de fotopolimerización, y los efectos de esta manipulación en la nanoestructura final, y las propiedades mecánicas de la matriz polimérica en hidrogeles de poliacrilamida son inexistentes.

Así pues, esta investigación se centra en mostrar dichos efectos aplicando variaciones (incrementos y disminuciones) de intensidad de luz ultravioleta, realizadas en diferentes momentos del proceso y a diferentes magnitudes, en copolímeros de poliacrilamida/bisacrilamida, y posteriormente analizando el comportamiento reológico de las muestras ante las perturbaciones, el efecto de estas en el tamaño de poro final de los hidrogeles, y el efecto en la distribución de los tamaños de poro.

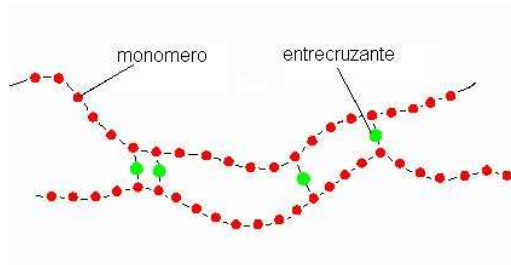
La utilización conjunta de técnicas de caracterización mecánicas y termoanalíticas, han demostrado similitud entre los resultados obtenidos para la determinación de tamaños de poro en hidrogeles de poliacrilamida [6], por esta razón, los análisis de la nanoestructura de los hidrogeles fotopolimerizados a intensidad lumínica variable, se realizaron mediante las técnicas de reología in situ y calorimetría diferencial de barrido.

En este trabajo se muestra el comportamiento reológico y variación del tamaño de poro promedio de los hidrogeles ante cambios bruscos de intensidad de luz UV en un determinado instante de la polimerización, también el efecto de cambios progresivos de intensidad lumínica efectuados durante todo el proceso de fotopolimerización en su tamaño de poro, y el efecto de cambios progresivos de intensidad de luz UV en el tamaño de poro de hidrogeles con el mismo tamaño de poro promedio así como su comportamiento reológico durante la fotopolimerización.

## 2. FUNDAMENTO TEORICO

### 2.1 HIDROGELES POLIMERICOS

Los hidrogeles poliméricos están formados por monómeros hidrosolubles que se polimerizan en largas cadenas lineales, y estas se entrecruzan para formar una red tridimensional. La forma en que se entrecruzan estas cadenas, los dividen en hidrogeles físicos o químicos [7], en los hidrogeles físicos el entrecruzamiento se debe a interacciones secundarias no covalentes, mientras que en los hidrogeles químicos es debido a la utilización de monómeros bifuncionales en pequeña cantidad (figura1).



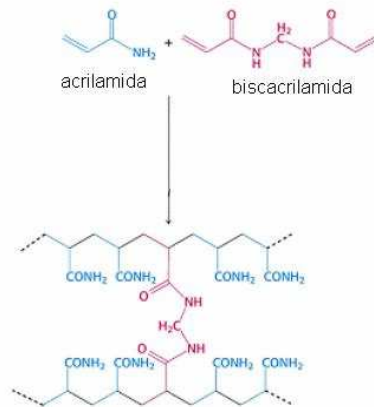
**Figura 1.** Estructura básica de un hidrogel polimérico

Al añadir un solvente acuoso al hidrogel, este lo atrapa dentro de su malla tridimensional en grandes cantidades hasta alcanzar un hinchamiento de equilibrio, esta característica hace que los hidrogeles posean características tanto de sólido, como de líquido [8].

#### 2.1.1 Hidrogeles de poliacrilamida

Los hidrogeles de poliacrilamida son obtenidos gracias a una copolimerización de acrilamida y N,N'-metilen-bis-acrilamida, comúnmente conocida como

bisacrilamida (figura 2) a partir de la generación de radicales libres iniciada con persulfato de amonio (APS) [9].



**Figura 2.** Entrecruzamiento entre acrilamida y bisacrilamida

Dicha polimerización puede ser química, la cual se produce combinando el APS con N,N,N,N'-tetrametilendiamina (TEMED) para catalizar la formación de radicales libres, o fotoiniciada, donde la formación de radicales libres es generada mediante la exposición de la solución a una radiación ultravioleta.

Una vez formados los radicales libres, estos se asocian con los monómeros de acrilamida y se da inicio a la polimerización, mientras van creciendo las cadenas de poli(acrilamida), se produce el entrecruzamiento aleatorio con la bisacrilamida, obteniendo como resultado final, una matriz tridimensional con un tamaño de poro promedio y una distribución de tamaños de poro características.

El tamaño de poro promedio y la distribución de tamaños de poro depende de varios factores, tales como la concentración inicial de monómero y entrecruzante, temperatura, tipo de fotoiniciador e intensidad de luz ultravioleta.

### 2.1.2 Concentración de monómero y entrecruzante

La concentración de monómero y entrecruzante en una solución de hidrogel de poliacrilamida, se mide con dos términos, el primero, denominado %T, se refiere a la masa total de monómero y entrecruzante por unidad de volumen de solución (ecuación 1). El segundo término, denominado %C, se refiere a la masa de entrecruzante por unidad de masa combinada de monómero y entrecruzante (ecuación 2).

$$\%T = \frac{m_{\text{monomero}}(g) + m_{\text{entrecruzante}}(g)}{V_{\text{solucion}}(mL)} \times 100 \quad (1)$$

$$\%C = \frac{m_{\text{entrecruzante}}(g)}{m_{\text{monomero}}(g) + m_{\text{entrecruzante}}(g)} \times 100 \quad (2)$$

## 2.2 LA FOTOPOLIMERIZACION COMO TECNICA DE PREPARACIÓN DE HIDROGELES

La polimerización con luz ultravioleta en presencia de un fotoiniciador es uno de los métodos más eficientes para la elaboración de materiales poliméricos, los sistemas fotopolimerizables contienen usualmente tres componentes: monómero, fotoiniciador y elementos que brinden características especiales al sistema [4].

La reacción en cadena es iniciada por la propagación de centros activos, los cuales son producidos cuando la luz es absorbida por el fotoiniciador, estos centros activos son altamente reactivos y poseen un electrón desapareado que ataca carbonos con doble enlace y produce las cadenas de polímero.

La utilización de esta técnica de fotopolimerización está aumentando debido a las ventajas que posee frente a la polimerización química (tabla 1).

	<b>Polimerización química</b>	<b>Fotopolimerización</b>
Tiempo de reacción corto	X	✓
Control de la velocidad de reacción	X	✓
Disminución de residuos	X	✓
Aplicación a sistemas miniatura	X	✓
Alta reproducibilidad	X	✓

**Tabla 1.** Ventajas de la fotopolimerización frente a la polimerización química

### 2.3 CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES

Caracterizar la nanoestructura del hidrogel, constituye un factor importante para determinar las posibles aplicaciones del hidrogel obtenido, existen diversas técnicas para medir los tamaños de poro de los hidrogeles (tabla 2).

<b>Método</b>	<b>Ventaja</b>	<b>Desventaja</b>	<b>Referencia</b>
Índice de hinchamiento	Técnica no destructiva	No es adecuada para todos los sistemas	[10]
NMR	Técnica no destructiva	Resultados difíciles de analizar	[11]
Dispersión de luz (SANS/SAXS)	Técnica ligeramente destructiva	Equipo altamente especializado	[12-13]
TEM	Visualización directa	No se obtienen imágenes claras	[14]
SEM	Visualización directa	Técnica destructiva	[15]

Intrusión de mercurio	Detecta grandes tamaños de poro	Técnica destructiva	[15]
Reología in situ	Técnica fácil de aplicar	No mide la distribución de tamaños de poro	[10]
Termoporometría	Permite conocer la distribución de tamaños de poro	Técnica destructiva	[16]

**Tabla 2.** Sumario de técnicas de determinación de tamaño de poro

Para la caracterización de los hidrogeles de poliacrilamida/bisacrilamida, las técnicas más convenientes a utilizar son la termoporometría y la reología in situ, debido a los buenos resultados que se han obtenido al utilizar estas dos técnicas en estudios anteriores [6].

### 2.3.1 Reología in situ

La importancia de la reología in situ como herramienta de caracterización de hidrogeles de poliacrilamida, radica en que las mediciones se pueden efectuar directamente durante el proceso de fotopolimerización y en que las propiedades viscoelásticas del hidrogel reflejan directamente la estructura y la morfología de la muestra [10].

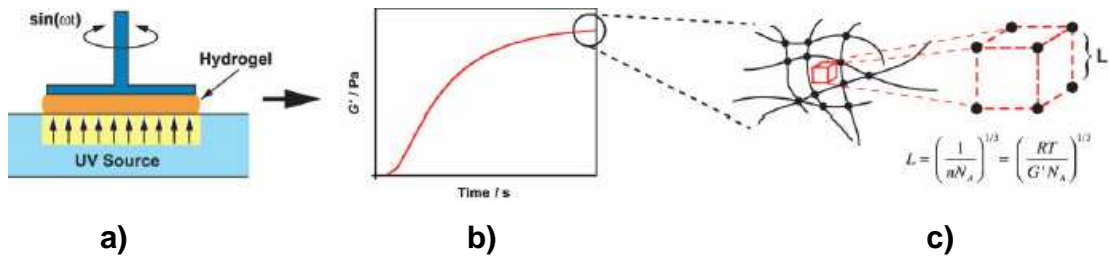
La respuesta de un material viscoelástico a una fuerza ejecutada sobre él, puede ser expresada en términos de una diferencia de fase  $\delta$  entre esfuerzo y deformación a través de un módulo elástico o de adición  $G'$  (ecuación 3) el cual, es una medida de la energía aplicada al fluido que es reversible gracias a la elasticidad, y a un módulo viscoso o de pérdida  $G''$  (ecuación 4) el cual mide la energía disipada durante el flujo del fluido que no se puede recuperar [17].

$$G'(Pa) = (\sigma^0 / \gamma^0) \cos \delta \quad (3)$$

$$G''(Pa) = (\sigma^0 / \gamma^0) \sin \delta \quad (4)$$

Donde  $\sigma^0$  y  $\gamma^0$  son las magnitudes del esfuerzo y la deformación respectivamente.

Para el estudio reológico de los hidrogeles de poli(acrilamida) se le aplica al gel una pequeña fuerza oscilatoria, con una frecuencia determinada, y con un reómetro y una fuente de luz ultravioleta (figura 3a), podemos medir la magnitud de  $G'$  y  $G''$  durante el proceso de fotopolimerización (figura 3b).



**Figura 3.** Procedimiento para la determinación del tamaño de poro mediante reología *in situ* [6]

Calvet, y colaboradores [18] demostraron que en un hidrogel totalmente polimerizado de poli(acrilamida) entrecruzado con bis(acrilamida),  $G'$  es mucho mayor que  $G''$ ; al encontrarnos en este régimen podemos valer nos de la teoría molecular de la elasticidad del caucho [5], la cual nos dice que bajo estas condiciones de elasticidad y a una temperatura constante, el incremento de la cantidad de enlaces de la matriz polimérica viene acompañado de un incremento proporcional de la magnitud de  $G'$  en estado estable (ecuación 5).

Wang y Ugaz [5] a su vez mostraron que los enlaces de la matriz polimérica están uniformemente dispersos a través del gel, y el espacio entre estos entrecruzamientos se puede asumir como elementos cúbicos (figura 3 c), con esta información, y una manipulación matemática de la ecuación 5, podemos obtener a partir de  $G'$ , la estimación del tamaño de poro promedio del hidrogel (ecuación 6).

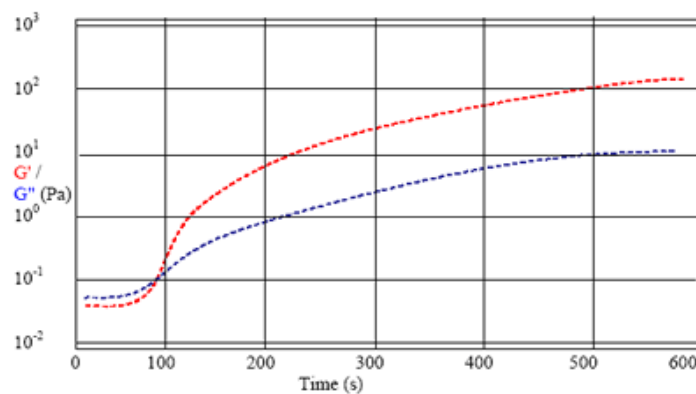
$$G'(Pa) \cong G = nRT \quad (5)$$

$$L(nm) = \left( \frac{1}{nN_A} \right)^{1/3} = \left( \frac{RT}{G'N_A} \right)^{1/3} \quad (6)$$

Donde n es el número de puntos activos de entrecruzamiento y  $N_A$  es el número de Avogadro.

### 2.3.1.1 Comportamiento reológico un hidrogel durante la fotopolimerización

La evolución de la matriz polimérica puede ser monitoreada observando los cambios en el modulo elástico  $G'$ , como función del tiempo durante el proceso de fotopolimerización, Winter y Chambon [19] mostraron que durante la polimerización se pueden diferenciar tres etapas (figura 4): la primera es un periodo de incubación donde el hidrogel se comporta como un liquido ( $G' < G''$ ), seguidamente el sistema llega a un punto denominado punto de gelación [18], el cual se toma generalmente como el punto en el que  $\tan \delta = G''/G' = 1$ , es el punto donde se inicia el paso de la muestra de solución líquida viscosa a gel; después de este punto,  $G'$  comienza a incrementarse rápidamente hasta llegar a un valor pico relativamente constante.

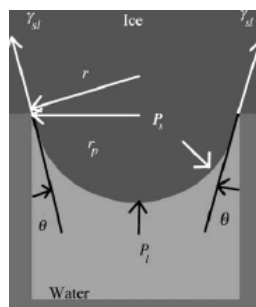


**Figura 4.** Evolución de  $G'$  y  $G''$  durante la polimerización de un hidrogel [19]

### 2.3.2 Termoporometría

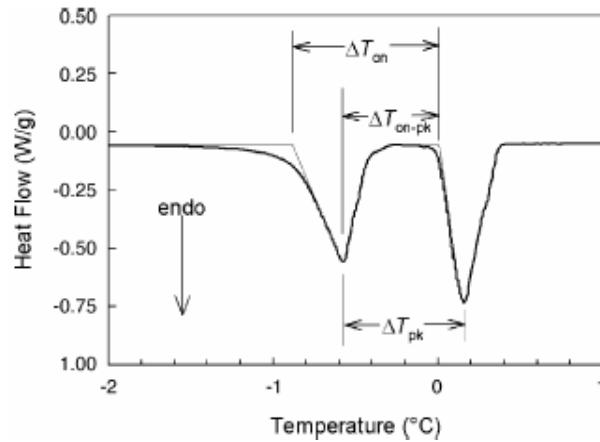
La termoporometría es una técnica que brinda información del tamaño de poro de un material a partir de los datos suministrados por la calorimetría diferencial de barrido. Esta técnica se basa en la caída del punto de fusión que sufre un líquido cuando se encuentra confinado en un poro [16].

Este cambio, se debe a que la temperatura de equilibrio para la transición de fase sólido-líquido esta determinada por el radio de curvatura de la interfase (figura 5), y a su vez, este radio de curvatura, guarda una cercana relación con el tamaño de poro.



**Figura 5.** Condición típica para un experimento de termoporometría cuando un exceso de agua es agregado a un material poroso [20]

Un calorímetro diferencial de barrido es ideal para realizar los experimentos de termoporometría, debido a que este instrumento tiene la sensibilidad para medir pequeños cambios de temperatura. El diagrama que se obtiene del calorímetro para un material poroso se muestra en la figura 6, en este diagrama la diferencia de temperatura de fusión  $\Delta T$  puede ser determinado de tres maneras: midiendo la diferencia entre los picos  $\Delta T_{pk}$ , midiendo la diferencia entre los inicios extrapolados de las dos curvaturas  $\Delta T_{on}$ , o midiendo la diferencia entre el pico mas pequeño y el inicio extrapolado del pico mas grande  $\Delta T_{on-pk}$ .



**Figura 6.** Diagrama obtenido de un calorímetro diferencial de barrido donde se muestran los métodos de determinación de la caída de la temperatura de fusión  $\Delta T$  [20]

Existen varias correlaciones semiempíricas para determinar el tamaño de poro del material a partir de esta diferencia de temperatura (tabla 3), las cuales asumen que los poros presentan una forma cilíndrica.

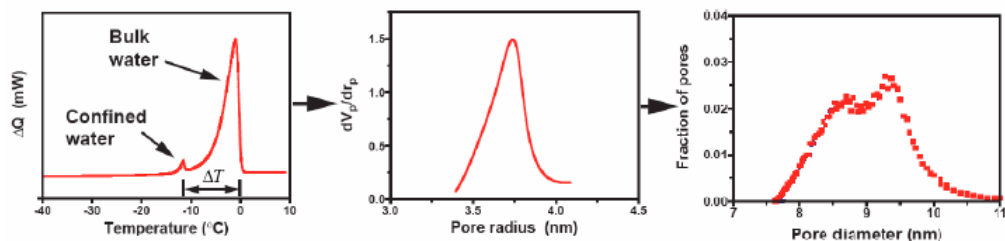
Correlación	Líquido de trabajo	Rango de temperatura (°C)	Autor
$r_p (nm) = -\frac{32.33}{\Delta T(K)} + 0.68$	agua	$0 > \Delta T > -40$	[16]
$r_p (nm) = -\frac{65.8}{\Delta T(K)} + 0.92$	Benceno	$0 > \Delta T > -60$	[16]
$r_p (nm) = -\frac{19.08}{\Delta T + 0.1207(K)} + 1.12$	agua	$-4 > \Delta T > -20$	[20]
$r_p (nm) = -\frac{33.3}{\Delta T(K)} + 0.32$	agua	$0 > \Delta T > -40$	[21]

**Tabla 3.** Correlaciones semiempíricas utilizadas para la determinación de radios de poro a partir de datos de calorimetría diferencial de barrido

### 2.3.2.1 Aplicación de la termoporometría en hidrogeles de poliacrilamida

La termoporometría, es un método de caracterización ideal para los hidrogeles de poliacrilamida, ya que no es necesaria una preparación previa de la muestra para el experimento, pues al terminar la fotopolimerización de los hidrogeles en el reómetro, quedan moléculas de agua atrapadas en su nanoestructura, gracias a esto, las pruebas de calorimetría diferencial de barrido se pueden realizar inmediatamente después de que el hidrogel es polimerizado, obteniendo así una mayor reproducibilidad entre los experimentos.

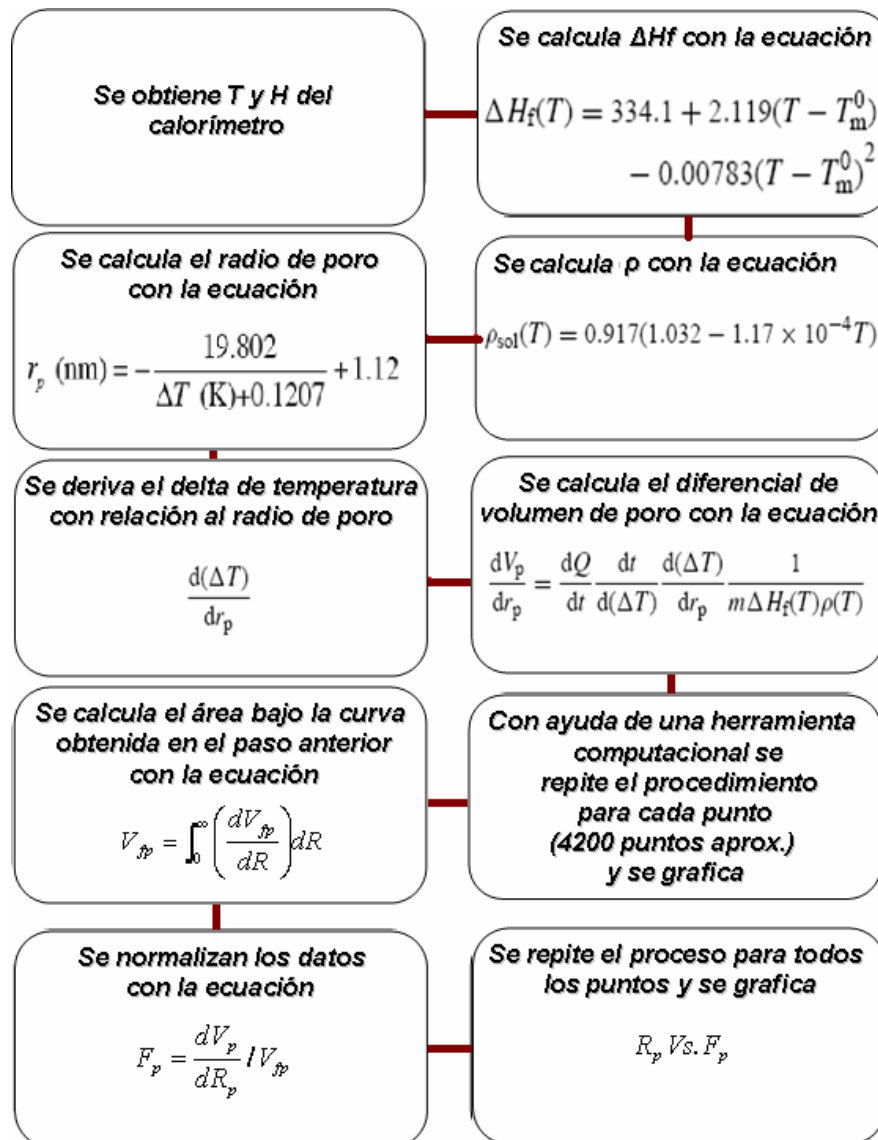
En el diagrama obtenido del calorímetro para un hidrogel de poliacrilamida, aparece un pequeño pico alrededor de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que corresponde al agua confinada dentro de los poros del hidrogel, y luego, en el rango cercano a los  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aparece un pico de mayor tamaño, que corresponde al agua que se encuentra en la superficie del hidrogel, pero no penetra los poros (figura 7).



**Figura 7.** Procedimiento para la obtención de la distribución de tamaño de poro en un hidrogel de poliacrilamida mediante termoporometría [6]

### 2.3.2.2 Obtención de la distribución de tamaños de poro

Para la obtención del tamaño de poro del hidrogel a partir del diagrama del calorímetro, se obtienen mejores resultados utilizando el  $\Delta T_{\text{on-pk}}$ , y la ecuación de Landry [20], el diagrama se obtiene tratando matemáticamente los datos obtenidos (figura 8).



**Figura 8.** Método para la transformación de datos arrojados por el calorímetro diferencial de barrido en datos de distribución de diámetros de poro

### **3. MATERIALES Y METODOLOGIA**

#### **3.1 PREPARACIÓN DE HIDROGELES**

Los hidrogeles de poliacrilamida fueron fotopolimerizados a partir de una solución de acrilamida, bisacrilamida, APS como fotoiniciador y agua deionizada, todo se mezcló en las proporciones adecuadas para obtener una concentración de 9%T y 5%C, el persulfato de amonio (20  $\mu$ L) fue agregado a la alícuota de solución (2 mL), inmediatamente antes de cada experimento. Cada muestra (180  $\mu$ L) fue polimerizado en un reómetro de platos paralelos con fuente de luz UV.

#### **3.2 EXPERIMENTOS DE REOLOGÍA IN SITU**

Los experimentos de reología fueron efectuados utilizando un reómetro Parr-physica MCR-300 de platos paralelos (figura 9) cuyo plato superior tiene un diámetro de 25 mm, con una fuente de luz ultravioleta, que proyecta intensidades de luz UV entre 0 y 2000 MW/cm<sup>2</sup>, todos los experimentos fueron hechos a 20°C, y una trampa de solvente fue utilizada para evitar la evaporación. Las medidas fueron realizadas a una amplitud de deformación de 1%, y a una frecuencia angular de 1 rad/s. Los hidrogeles fueron fotopolimerizados a una intensidad de luz ultravioleta variable en un rango entre 142 y 698 MW/cm<sup>2</sup> durante 50 minutos para asegurar la polimerización completa.



**Figura 9.** Reómetro Parr-physica MCR-300

### 3.3 EXPERIMENTOS DE TERMOPOROMETRÍA

Las mediciones fueron realizadas utilizando un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer Pyris-1 (figura 10) equipado con un sistema de congelación de nitrógeno líquido. Antes de cada experimento, los hidrogeles fueron lavados con agua deionizada para remover posibles residuos, seguidamente cada muestra de hidrogel (10-20 mg) fue prensada con un exceso de agua (1-2 mg) dentro de un recipiente especial de aluminio que debe ser utilizado en esta clase de experimentos.



**Figura 10.** Calorímetro diferencial de barrido

Durante cada prueba, la temperatura se llevó primero hasta  $-40^{\circ}\text{C}$ , y se mantuvo en ese valor por 15 minutos para asegurar el congelamiento, luego la muestra fue calentada hasta  $15^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSION

Con el fin de obtener datos con los cuales comparar los resultados de los experimentos, se procedió a polimerizar dos hidrogeles con los valores mínimo y máximo de intensidad de luz ultravioleta con los que se trabajó, y fueron caracterizados con ayuda de la reología in situ (tabla 4).

Concentración	Intensidad UV (mW/cm <sup>2</sup> )	Punto de gelación (S)	Modulo elástico (Pa)	Diámetro de poro (nm)
9%T, 5%C	142	385	5490	8.94
9%T, 5%C	698	1210	14100	6.58

**Tabla 4.** Características de hidrogeles fotopolimerizados a intensidad lumínica constante

Como se puede observar en la tabla anterior, el hidrogel polimerizado a menor intensidad de luz UV, presenta un mayor tamaño de poro promedio, esto se debe a que la baja intensidad de luz UV, produce una disociación lenta del fotoiniciador, aumentando el tiempo de inicio de la gelación y permitiendo que se formen largas cadenas de polímero antes de comenzar el entrecruzamiento, y por consiguiente, se obtienen estructuras con mayor tamaño de poro.

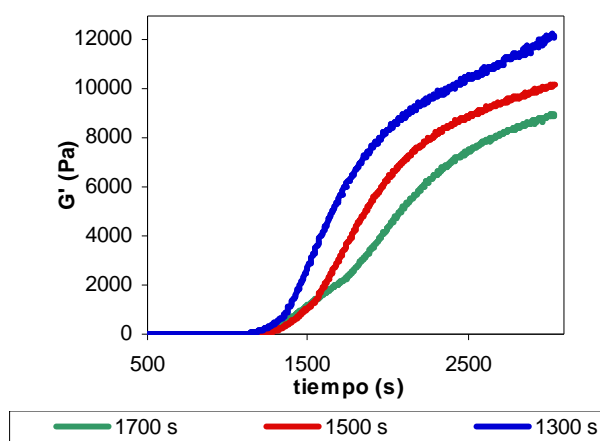
El caso contrario ocurre con la muestra fotopolimerizada a 698 mW/cm<sup>2</sup>, ya que la alta intensidad de luz, produce la rápida reacción entre monómeros de acrilamida y moléculas de bisacrilamida, interrumpiendo las largas cadenas, y uniendo todas esas pequeñas estructuras para obtener finalmente, una red tridimensional con poros de menor tamaño.

## 4.1 EFECTO DE CAMBIOS INSTANTANEOS DE INTENSIDAD UV

### 4.1.1 Incremento de la intensidad lumínica en un momento específico de la fotopolimerización

En estos experimentos, la fotopolimerización comenzó a una intensidad de  $142 \text{ mW/cm}^2$ , y después de cierto tiempo se realizó la perturbación aumentando la intensidad de luz ultravioleta hasta  $698 \text{ mW/cm}^2$ , y se mantuvo en ese valor hasta que la polimerización se completara. La perturbación se realizó para cada muestra en un momento distinto del proceso de fotopolimerización, comenzando en 1300 segundos para la primera muestra, en 1400 segundos para la segunda, y así sucesivamente hasta la última muestra, a la cual se le incrementó la intensidad de luz ultravioleta a los 1700 segundos después del inicio de la fotopolimerización.

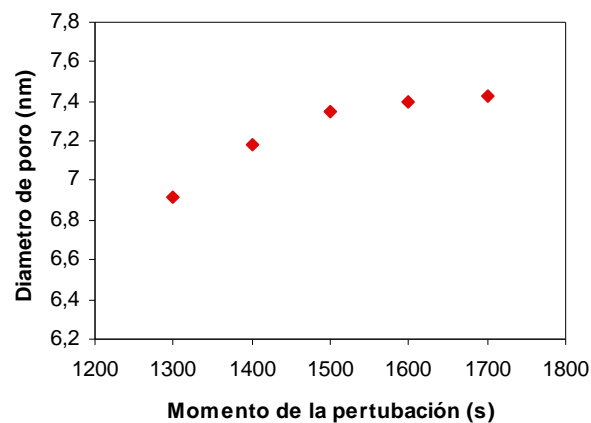
Estas perturbaciones causaron un cambio en el comportamiento reológico de los hidrogeles (figura 11), ya que se puede observar que en las tres curvas hubo un cambio en la pendiente del módulo elástico ( $G'$ ), en las cercanías del punto donde se realizó la perturbación, sin embargo el cambio es más brusco entre más cerca del punto de gelación se ejecute el incremento instantáneo.



**Figura 11.** Comportamiento reológico de hidrogeles que sufrieron incrementos instantáneos de intensidad de luz UV en su proceso de fotopolimerización

Adicionalmente se puede observar de esta figura, que el valor del modulo elástico al final de la polimerización fue distinto para las tres muestras, pero no alcanza a ser para ninguna de ellas similar a los valores obtenidos en la tabla 4 para las muestras de referencia. A partir de estos resultados, podemos decir que los incrementos instantáneos de intensidad lumínica afectan el proceso de fotopolimerización, y la magnitud del efecto depende del momento en el que se realice dicho incremento.

Los efectos que tienen estos mismos incrementos instantáneos en el tamaño de poro promedio de los hidrogeles al final de la fotopolimerización se pueden observar en la figura 12, dichos incrementos disminuyen el tamaño de poro promedio del hidrogel, siendo más notable el efecto de la perturbación cuando esta ocurre más temprano.

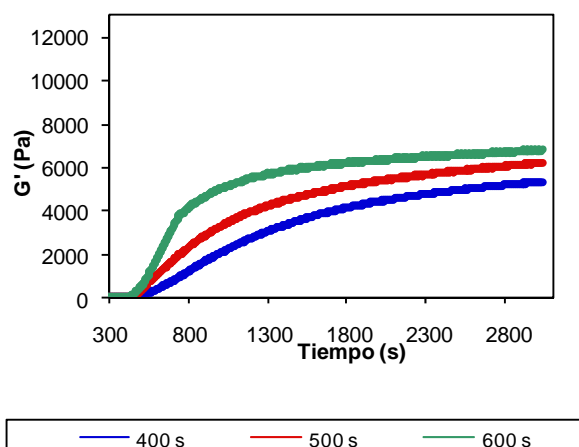


**Figura 12.** *Tamaños de poro promedio para hidrogeles de poliacrilamida que sufrieron un incremento en la intensidad lumínica durante su fotopolimerización*

A su vez, mientras mas avanzado se encuentre el proceso de fotopolimerización, la disminución del tamaño de poro promedio tiende a ser menor; esto ocurre debido a que entre más tiempo transcurre, el monto de bisacrilamida que no ha reaccionado es menor, siendo mínima la cantidad de entrecruzante que responde al incremento de la intensidad de luz.

#### 4.1.2 Disminución de la intensidad lumínica en un momento específico de la fotopolimerización

En esta parte de la investigación, se estudió el efecto que tendría en la matriz polimérica una disminución de la intensidad de luz UV en pleno proceso de polimerización (figuras 13 y 14), partiendo desde unos segundos después del inicio de la gelación (400 segundos) y repitiendo los experimentos variando el instante de la perturbación en 100 segundos, la perturbación consistió en disminuir bruscamente la intensidad de luz UV desde 698 hasta 142 MW/cm<sup>2</sup>.

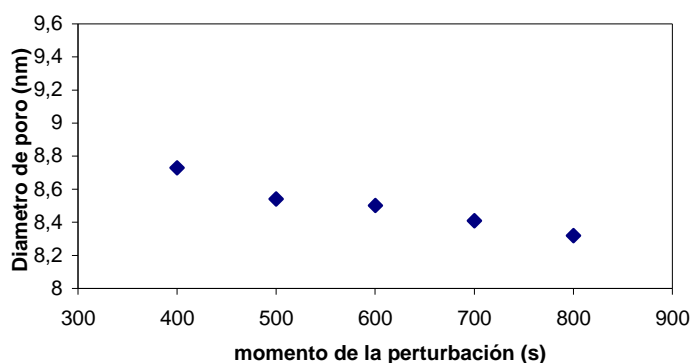


**Figura 13.** Comportamiento reológico de hidrogel que sufrieron disminuciones instantáneas de intensidad de luz ultravioleta durante su fotopolimerización

Todos los hidrogel llegaron al punto de gelación rápidamente debido a que ninguna perturbación fue hecha antes de este punto, sin embargo, se observó una fuerte disminución en el incremento natural que sufren estos hidrogel en su módulo elástico después de que alcanzan el punto de gelación, con esto se comprueba que la disminución de la intensidad lumínica produce como efecto directo una disminución de la velocidad de entrecruzamiento. También podemos prestar atención a los valores finales de G' los cuales son menores a los que se obtienen cuando se incrementa la intensidad lumínica, además podemos observar que las diferencias entre los valores finales del módulo elástico entre las tres

muestras no son tan grandes como lo son las diferencias entre las tres muestras que sufrieron incrementos. Adicionalmente, los geles que sufrieron estas disminuciones tienden a un valor estable de  $G'$ .

Respecto a la nanoporosidad de las muestras, el efecto observado fue un aumento en el tamaño de poro final para todas las muestras (figura 14) comparadas con el tamaño de poro que deberían tener si no se hubiese efectuado ningún cambio en la intensidad de luz (6.58 nm). Así mismo, se observó también que el tamaño de poro final cambia en la medida que cambia el momento en que se hace la disminución de la intensidad lumínica, siendo mayor el aumento del tamaño de poro si la perturbación se produjo al principio de la gelación y menor si esta ocurre cuando la polimerización ya esta avanzada. Al igual que cuando la perturbación es un incremento, la explicación de este comportamiento se debe a la cantidad de entrecruzante disponible al momento de la perturbación y a la disminución en la velocidad de producción de radicales libres, aunque en este caso, al haberse iniciado la polimerización con una alta intensidad lumínica, se alcanzó rápidamente el punto de gelación y la formación de la matriz tridimensional fue mas rápida, por lo que el efecto del tiempo fue menos pronunciado, comparándolo con la figura 12.



**Figura 14.** *Tamaños de poro promedio para hidrogel de poliacrilamida que sufrieron una disminución de intensidad lumínica durante su fotopolimerización*

## 4.2 EFECTO DE CAMBIOS GRADUALES EN LA INTENSIDAD DE LUZ UV

Se estudió además, el efecto que tendrían pequeños cambios en la intensidad de luz ultravioleta, efectuados periódicamente durante todo el proceso de fotopolimerización de los hidrogeles, tanto en sus propiedades elásticas como en su tamaño de poro promedio, se trabajó con el mismo rango de intensidades UV (142-698 mW/cm<sup>2</sup>), tanto con incrementos, como con disminuciones de intensidad lumínica, los cambios fueron los siguientes:

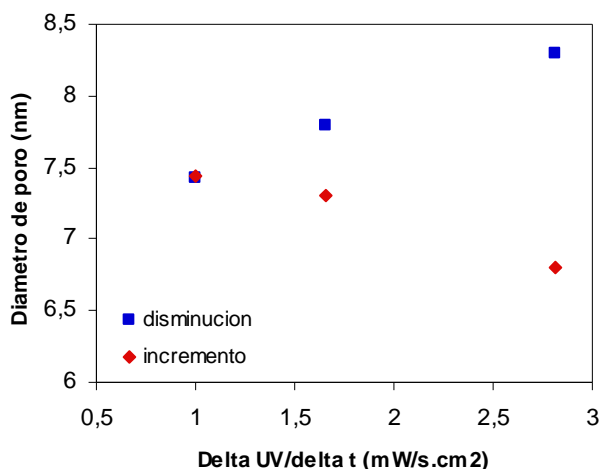
- Variación en 12.35 mW/cm<sup>2</sup> de la intensidad de luz UV cada minuto durante todo el proceso de fotopolimerización.
- Variación en 61.77 mW/cm<sup>2</sup> de la intensidad de luz UV cada 5 minutos durante todo el proceso de fotopolimerización.
- variación en 556 MW/cm<sup>2</sup> la intensidad de luz en un momento específico de la polimerización teniendo en cuenta los resultados de las figuras 12 y 14.

Las variaciones anteriores son aumentos, para el caso de los hidrogeles que comienzan su fotopolimerización a 142 mW/ cm<sup>2</sup>, o disminuciones, para el caso de los hidrogeles que comienzan su fotopolimerización con una intensidad de luz ultravioleta de 698mW/ cm<sup>2</sup>.

Se calculó la razón de cambio de intensidad lumínica en el intervalo de tiempo (Delta UV/Delta t) para cada muestra, al graficar esta razón contra el diámetro de poro promedio obtenido (figura 15), podemos notar que los hidrogeles a los cuales se les disminuyó la intensidad lumínica presentan una disminución en su tamaño de poro en la medida en que la perturbación se hace constante con el tiempo.

Las muestras a las que se les aumento la intensidad de luz UV mostraron una moderada dependencia de sus tamaños de poro, en el modo en que la

perturbación sea hecha, presentando un menor tamaño de poro cuando el cambio es instantáneo y de gran magnitud, además de aumentar en la medida en que el cambio de intensidad sea repartido durante todo el tiempo de polimerización. Además podemos observar que para ninguno de los experimentos realizados, el tamaño de poro obtenido es igual a los tamaños de poro que tienen estas muestras cuando no se les realiza ninguna perturbación.



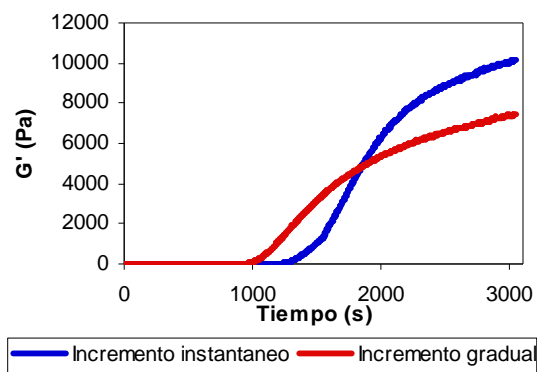
**Figura 15.** Variación de los tamaños de poro para hidrogeles de poliacrilamida como efecto de variaciones graduales a diferentes razones de cambio

Resulta interesante observar que el hidrogel al cual se le aumentó la intensidad de luz UV de 142 a 698 mW/cm<sup>2</sup>, a una razón de 12.35 mW/cm<sup>2</sup> cada minuto, y el hidrogel al cual se le disminuyó la intensidad de luz UV de 698 a 142 mW/cm<sup>2</sup> a la misma razón (12.35 mW/cm<sup>2</sup> cada minuto), poseen prácticamente el mismo tamaño de poro promedio. Lo cual nos sugirió hacer una serie de experimentos adicionales para analizar estos dos hidrogeles en particular.

#### 4.2.1 Efecto de cambios graduales de intensidad UV en el comportamiento reológico

A continuación, se muestran graficas comparativas de la evolución del modulo elástico de los hidrogeles cuando la variación de la intensidad de luz ultravioleta es

gradual y constante durante todo el proceso, tanto cuando se incrementa la intensidad de luz ultravioleta (figura 16), como cuando se produce una disminución (figura 17), para los dos casos, se comparan los comportamientos de cambios instantáneos y de gran magnitud con pequeños cambios efectuados continuamente.

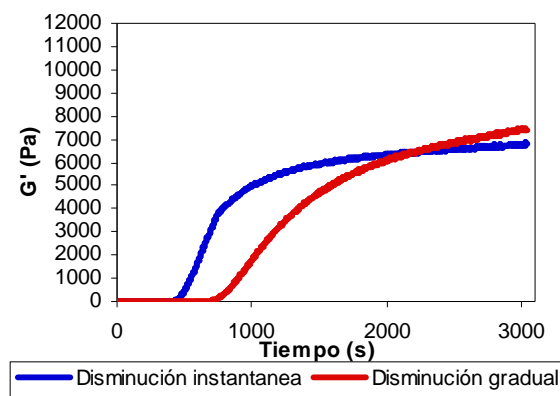


**Figura 16.** Comparación de comportamientos reológicos de dos hidrogeles que sufren incrementos de intensidad de luz ultravioleta de la misma magnitud, pero a una razón de cambio diferente en el intervalo de 142 a 698 mW/cm<sup>2</sup>

Al comparar los hidrogeles de poliacrilamida a los que se les aumentó la intensidad de luz ultravioleta, podemos notar que la evolución de sus módulos elásticos, y por consiguiente, la cinética de la formación de la nanoestructura tridimensional es distinta, el gel que sufrió incrementos graduales alcanzó el punto de gelación mas pronto que el hidrogel que sufrió el cambio instantáneo.

Después de este punto, para el gel afectado constantemente, comenzó un incremento lento, pero constante de G' hasta el final de la fotopolimerización, mientras que el hidrogel que fue sometido al incremento instantáneo, alcanzo su punto de gelación tiempo después, pero el incremento de su modulo elástico fue mas rápido y de mayor magnitud. Al final de la fotopolimerización, el hidrogel que tuvo el cambio instantáneo consiguió un mayor grado de entrecruzamiento entre cadenas de poliacrilamida y monómeros de bisacrilamida.

El resultado observado en los hidrogeles que fueron objeto de disminuciones tanto instantáneas, como progresivas en su intensidad lumínica (figura 17), es la cercanía entre los valores finales del modulo elástico para los dos hidrogeles, sin embargo, al igual que sucedió con los geles que sufrieron incrementos, el comportamiento de los dos hidrogeles durante la fotopolimerización fue diferente, mientras que el hidrogel que sufrió el cambio instantáneo alcanzo su punto de gelación rápidamente y comenzó un incremento rápido de  $G'$  que se vio prácticamente truncado con el del cambio brusco de intensidad lumínica, después de lo cual tuvo una evolución lenta y de poca extensión.

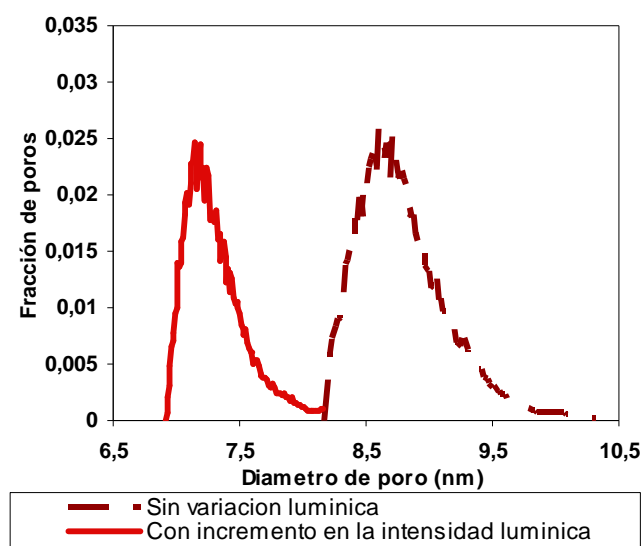


**Figura 17.** Comparación de comportamientos reológicos de dos hidrogeles que sufren disminuciones de intensidad de luz ultravioleta de la misma magnitud, pero a una razón de cambio diferente en el intervalo de 698 a 142  $mW/cm^2$

Por el contrario, el hidrogel fotopolimerizado con pequeñas disminuciones repetitivas en su intensidad lumínica, alcanzo el punto de gelación después, debido a que la disminución progresiva de la intensidad de luz ultravioleta durante los primeros instantes de la polimerización, retardó la formación de centros activos donde se rompieran los enlaces dobles presentes en el monómero y el entrecruzante, a pesar de esto, la pausada razón de cambio de intensidad lumínica permitió que este hidrogel alcanzara un mayor valor en su modulo elástico final, que el alcanzado por el hidrogel que tuvo la disminución drástica.

#### 4.2.2 Efecto en la distribución de tamaño de poro

Las distribuciones de tamaños de poro fueron obtenidas con ayuda de la calorimetría diferencial de barrido, tratando matemáticamente los datos como se muestra en la figura 8 y con la correlación de Landry (tabla 3). En las figuras 18 y 19 se comparan las distribuciones de tamaño de poro de los hidrogeles que sufrieron variaciones graduales de intensidad lumínica, con las distribuciones de tamaños de poro de hidrogeles fotopolimerizados a intensidad UV constante.

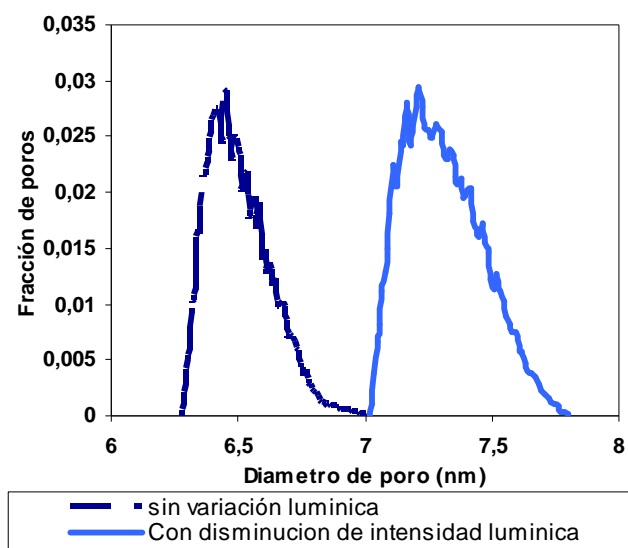


**Figura 18.** Diferencia entre las distribuciones de tamaños de poro de hidrogeles de poliacrilamida polimerizados a intensidad UV constante y variable (incremento) respectivamente

Las distribuciones de tamaño de poro de las dos figuras, nos demuestran la relación inversamente proporcional entre la intensidad de luz UV y el tamaño de poro de las muestras, lo cual concuerda con la información proporcionada por la reología (tabla 4), comparando las distribuciones de tamaño de poro mostradas en la figura 18, podemos notar que aunque las formas de las distribuciones son similares, el rango de diámetros de poro es distinto, siendo de menor tamaño los del hidrogel que tuvo incrementos lumínicos, adicionalmente, la distribución de

diámetros de poro del hidrogel fotopolimerizado con aumentos progresivos de intensidades de luz UV es más cerrada, característica de un entrecruzamiento rápido que permite la formación de cadenas de polímero cortas y mayor cantidad de intersecciones.

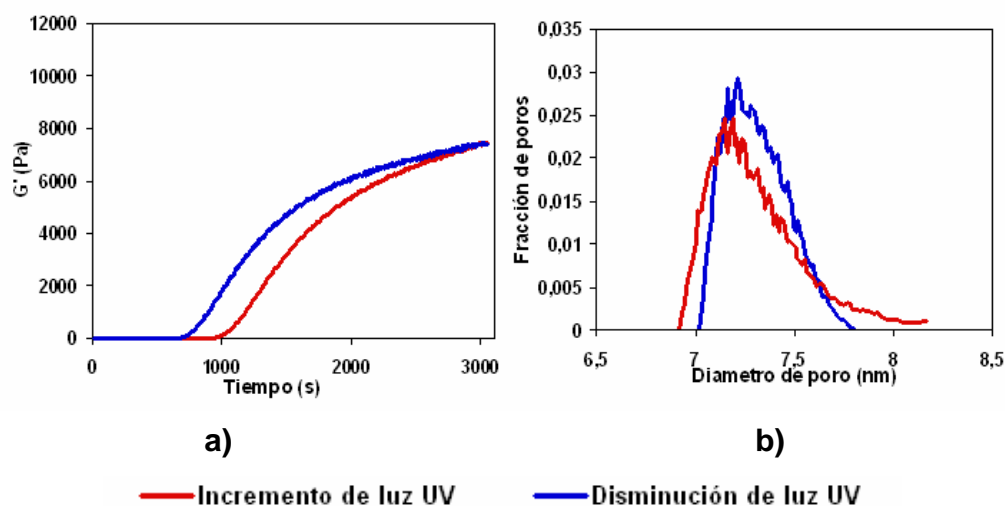
Contrariamente a lo que ocurre con el gel polimerizado con incrementos, el gel fotopolimerizado con disminuciones de luz UV de pequeña magnitud ejecutadas constantemente durante toda la polimerización presenta una distribución de poro más abierta que su similar fotopolimerizado a intensidad constante (figura 19), además, todos los poros presentan un mayor tamaño del que hubiesen presentado si no se altera la cinética de la reacción.



**Figura 19.** Diferencia entre las distribuciones de tamaños de poro de hidrogel de poliacrilamida polimerizados a intensidad UV constante y variable (disminución) respectivamente

Esta diferencia de distribuciones fue causada por la disminución progresiva de la velocidad de disociación del fotoiniciador, aunque la diferencia no fue mayor gracias a la acción temprana de la alta intensidad lumínica que hubo inicialmente y que permitió ese tipo de confección nanoestructural de muchos poros en un rango de tamaños relativamente pequeño.

Al comparar tanto el comportamiento reológico, como las distribuciones de tamaño de poro en conjunto para los dos hidrogeles que en la figura 15 aparecían prácticamente con el mismo tamaño de poro, se puede decir que sus comportamientos reológicos fueron similares (figura 20 a), sin embargo, el hidrogel al que se le incrementó progresivamente la intensidad de luz UV, se demoró mas en activar la confección de los enlaces de la matriz que generan el aumento exponencial de la elasticidad del hidrogel, a pesar de esto, ese gel consiguió llegar al valor máximo de  $G'$  en un menor intervalo de tiempo del que gastó el hidrogel que fue fotopolimerizado con disminuciones progresivas en la intensidad de luz UV.



**Figura 20.** Efecto de incrementos y disminuciones de intensidad lumínica en el comportamiento reológico y la nanoestructura de hidrogeles de poliacrilamida

Se observa además para estos dos hidrogeles, que a pesar de tener el mismo tamaño de poro promedio, las distribuciones de tamaño de poro son distintas, siendo la distribución de poros del gel que sufrió incrementos mas abierta y abarcando un rango mayor de diámetros de poro que el gel polimerizado con disminuciones de luz UV.

## 5. CONCLUSIONES

Una variación de la intensidad de luz UV en medio del proceso de polimerización tiene un efecto inversamente proporcional en el tamaño de poro promedio de los hidrogeles cuando la polimerización se completa, este tamaño de poro final depende del momento en que se realice la perturbación, del tipo de perturbación (aumento o disminución de la intensidad de luz ultravioleta) y del modo en que se distribuya esa perturbación durante el proceso de fotopolimerización.

El incremento de la intensidad de luz ultravioleta durante la fotopolimerización de hidrogeles de poliacrilamida entrecruzados con bisacrilamida, produce una nanoestructura asimétrica extendida por un margen amplio de tamaños de poro, mientras que la disminución de la intensidad de luz ultravioleta produce una distribución más simétrica centrada en un rango más corto de diámetros de poro.

Una adecuada manipulación de la intensidad de luz ultravioleta durante la fotopolimerización de los hidrogeles de poliacrilamida, nos permite obtener hidrogeles con diferentes distribuciones de tamaño de poro, conservando el mismo tamaño de poro promedio, lo que es un interesante hallazgo, debido a que hasta el momento, la única forma de obtener geles con estas características era preparando dos soluciones de distinta concentración de monómero y entrecruzante antes de la polimerización, mientras que la manipulación de la luz ultravioleta permite obtenerlos con la misma concentración.

## 6. RECOMENDACIONES

Como continuación de esta investigación es recomendable mirar el comportamiento de esos hidrogeles polimerizados a intensidades UV variables, en una aplicación específica, por ejemplo, la liberación controlada de medicamentos, ya que las distribuciones de tamaño de poro obtenidas sugieren una respuesta distinta en experimentos de liberación de componentes atrapados dentro de la matriz polimérica.

La variación de la intensidad de luz ultravioleta se realiza manualmente, lo cual es un procedimiento bastante tedioso, especialmente cuando se realizan cambios graduales de intensidad de luz UV, ya que hay que estar muy pendiente del tiempo y de la magnitud de las variaciones durante todo el proceso (50 minutos aproximadamente), y un error tanto en el tiempo de la perturbación, como en la magnitud de la misma, estropea todo el experimento. Por esta razón es recomendable crear o adaptar un sistema que automatice la variación de la intensidad de luz ultravioleta, permitiendo al investigador un mejor aprovechamiento del tiempo y una mayor dedicación al trabajo intelectual y en menor grado al trabajo mecánico.

## 7. REFERENCIAS

- [1] R. Langer, N. A. Peppas, Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology. *AIChE Journal*. **49**, 2990-3006 (2003).
- [2] L. G. Griffith, M. A. Swartz, Capturing complex 3D tissue physiology in vitro. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*. **7**, 211-224 (2006).
- [3] M. N. Albarghouthi, A. E. Barron, Polymeric matrices for DNA sequencing by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*. **21**, 4096-4111 (2000).
- [4] V. Verney, S. Commereuc, Molecular evolution of polymers through photoaging: A new UV in situ viscoelastic technique. *Macromolecules Rapid Commun*. **26**, 868-873 (2005).
- [5] J. Wang, V. M. Ugaz, Using in situ rheology to characterize the microstructure in photopolymerized polyacrylamide gels for DNA electrophoresis. *Electrophoresis*. **27**, 3349-3358 (2006).
- [6] J. Wang, A. D. González, V. M. Ugaz, Tailoring Bulk Transport in Hydrogels Through Control of Polydispersity in the Nanoscale Pore Size Distribution. *Advanced Materials*. **20**, 3349-3358 (2008).
- [7] T. M. Klaveness, P. Ruoff, J. Kolnes, Kinetics of the cross-linking of polyacrylamide with Cr(III). 3. Rheological measurements of the gelation. *Journal of Physical Chemistry*. **99**, 8255-8259 (1995).

- [8] F. Bordi, G. Paradossi, C. Rinaldi, B. Ruzicka, Chemical and physical hydrogels: two casesystems studied by quasi elastic light scattering . *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. **304**, 119-128 (2002).
- [9] H. J. Naghash, O. Okay, Formation and structure of polyacrylamide hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*. **60**, 971-979 (1996).
- [10] K. S. Anseth, C. N. Bowman, L. Peppas, Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials* . **17**, 1647-1657 (1996).
- [11] M. M. Chui, R. J. Phillips, R. J. McCarty, Measurement of the porous microstructure of hydrogels by nuclear-magnetic-resonance. *Journal of Colloid and Interface Science*. **174**, 336-344 (1995).
- [12] Y. Cohen, O. Ramon, I. J. Kopelman, S. Mizhari, Characterization of inhomogeneous polyacrylamide hydrogels. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **30**, 1055-1067 (1992).
- [13] I. Nishio, Quasielastic light-scattering study of the movement of particles in gels. *Physical Review Letters*. **59**, 684-687 (1987).
- [14] T. P. Hsu, C. Cohen, Observations on the structure of a polyacrylamide gel from electron micrographs. *Polymer*. **25**, 1419-1423 (1984).
- [15] S. H. Kim, C. C. Chu, Pore structure analysis of swollen dextran-methacrylate hydrogels by SEM and mercury intrusion porosimetry. *Journal of Biomedical Materials Research*. **53**, 258-266 (2000).
- [16] M. Brun, A. Lallemand, C. Eyraud, A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the theroporometry. *Thermochimica Acta*. **21**, 59-88 (1977).

- [17] J. Baselga, I. Hernandez, I. F. Pierola, Elastic properties of highly cross-linked polyacrylamide gels. *Macromolecules*. **20**, 3060-3065 (1987).
- [18] D. Calvet, J. Y. Wong, S. Giasson, Rheological monitoring of polyacrylamide gelation: Importance of cross-link density and temperature. *Macromolecules*. **37**, 7762-7771 (2004).
- [19] H. Winter, F. Chambon, Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*. **30**, 367-382 (1986).
- [20] M. R. Landry, Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications. *Thermochimica Acta* . **433**, 27-50 (2005).
- [21] K. Ishikiryama, M. Todoki, K. Motomura, Pore size distribution measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry. *Journal of Colloid and Interface Science*. **171**, 92-102 (1995).