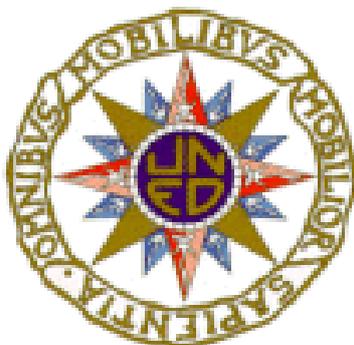


TESIS DOCTORAL

2015



**INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE EN  
HIDROGELES DE VINILIMIDAZOL (VIM).**

**CARLOS MARIANO VIVES MARTINEZ**

Licenciado en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACION A DISTANCIA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DPTO. DE CIENCIAS Y TÉCNICAS FÍSICOQUÍMICAS

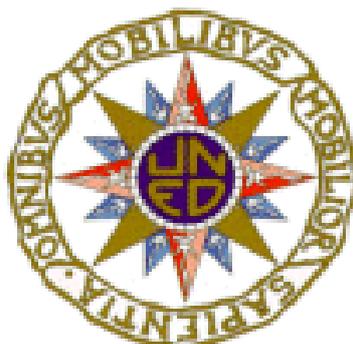
Director

Dra. M<sup>a</sup> Alejandra Pastoriza Martínez



TESIS DOCTORAL

2015



**INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE EN  
HIDROGELES DE VINILIMIDAZOL (VIM).**

**CARLOS MARIANO VIVES MARTINEZ**

Licenciado en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACION A DISTANCIA

FACULTAD DE CIENCIAS

DPTO. DE CIENCIAS Y TÉCNICAS FISICOQUÍMICAS

Director

Dra. M<sup>a</sup> Alejandra Pastoriza Martínez



*A mi familia*

*A Mónica*

*A Samuel y  
Celia*



Esta Tesis se ha llevado a cabo en el Departamento Dpto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Educación a Distancia, bajo la dirección de la Dra. M<sup>a</sup> Alejandra Pastoriza Martínez, a quien agradezco sinceramente su dedicación, esfuerzo y la ayuda que me ha prestado para llevar a cabo este proyecto durante diez largos años. Así como la confianza que ha depositado en mí para trabajar en el laboratorio. Con ella no solo he aprendido los protocolos, sino también los detalles, la rigurosidad y exigencia en la investigación. Muchas gracias.

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Arturo Horta, que ha estado siempre ahí, acompañando, vigilante, inspirando, dejando hacer.

A la Dra. Inés Fernández de Piérola todas sus ayudas y consejos, que han contribuido a la realización de este trabajo.

A la Dra. Carmen Sánchez Renamayor y Dra. M<sup>a</sup> Isabel Esteban Pacios, por las ayudas, ánimos y alientos que me daban cada vez que entraban en el laboratorio.

Al Dr. Juan Freire, por facilitarme la integración dentro del grupo de investigación y por hacerme sentir como un miembro más del equipo.

Y al resto de compañeros de la UNED que han estado ahí dispuestos a echar una mano cuando tenía un problema Dr. Yahya, César, Enrique, Dr. Amir y Dr. Carl, gracias por el apoyo.

A la Dra. M<sup>a</sup> Julia Bújan Varela, y al Dr. D. Juan Manuel Bellón por el empuje y las facilidades prestadas durante el desarrollo de este trabajo. Y al resto de profesores y compañeros de la UAH que me han estado apoyando e incentivando, al Dr. Natalio García, Dr. Gemma Pascual, Dr. Jorge Monserrat, Dr. Alfredo Prieto, Dr. David Díaz, Dra. Marta Rodríguez, Dra. Bárbara Pérez, Dra. Verónica Gómez, Dr. Alberto Cifuentes, Soraya, Diana, Alberto, Laura, Maribel, Ángel, José Alfonso,....

Desde aquí también quiero dar las gracias a todos mis amigos que han soportado este trabajo, Carlos, Mamen, Yoly, Camino, Yacky, Agus, Miguel,....

A mis padres y hermanos, por apoyarme en cualquier circunstancia.

Y, por supuesto, a Mónica, gracias por tu compañía, comprensión y empuje. Y a Samuel y Celia, que esto ya se acaba.



## **Indice**

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>15</b>
1.1	Motivación.....	17
1.2	Hinchamiento en polímeros.....	18
1.3	Poli(N-vinilimidazol) (PVI). ....	23
1.3.1	El PVI en la retención de metales.....	25
1.3.2	El PVI como modificadores de pH.....	26
1.3.3	El PVI como soportes catalíticos.....	27
1.3.4	El PVI como Agente anticorrosión.....	27
1.3.5	El PVI en copolímeros.....	27
1.4	Los recipientes que contienen la mezcla de reacción. ....	30
1.4.1	Forma de los moldes. ....	31
1.4.2	Observación previa del efecto del molde. ....	33
<b>2</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL. ....</b>	<b>37</b>
2.1	Monómeros y otras sustancias. ....	39
2.2	Materiales del molde. ....	39
2.3	Reacción de polimerización.....	43
2.4	Llenado de los tubos. ....	44
2.4.1	Desmoldeo de los hidrogeles.....	45
2.5	Hinchamiento de hidrogeles. ....	47
2.6	Densidad.....	49
2.6.1	Protocolo de medición de la densidad del polímero.....	49
2.7	Calorimetría diferencial (DSC).....	50
2.7.1	$T_g$ de los hidrogeles entrecruzados. ....	50
2.7.2	$T_g$ de los polímeros lineales. ....	51
2.8	Cromatografía (GPC).....	51

2.9	Viscosimetría.....	52
2.10	Microscopía óptica.....	53
2.10.1	Preparación de las muestras para microscopía óptica.....	53
2.10.2	Observación de las muestras mediante microscopio óptico.....	56
2.11	Microscopía de barrido de electrones.....	56
2.12	Análisis de imagen.....	57
<b>3</b>	<b>INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE EN LOS GELES DE POLIVINILIMIDAZOL EN TUBOS DE 4 MM DE DIÁMETRO.....</b>	<b>59</b>
3.1	Tamaño de los hidrogeles.....	61
3.1.1	Diámetro de los hidrogeles.....	61
3.1.2	Comparación entre métodos para determinar diámetros.....	63
3.1.3	Diámetro de los hidrogeles en su estado liofilizado.....	70
3.2	Masa de los hidrogeles.....	72
3.3	Densidad del xerogel.....	73
3.4	Grado de hinchamiento.....	74
3.5	Caracterización de la muestra.....	75
3.5.1	Fracción en volumen de polímero.....	76
3.5.2	Densidad efectiva de nudos.....	77
3.5.3	Peso molecular entre nudos.....	83
3.6	El rendimiento de la polimerización.....	84
3.7	Análisis térmico.....	85
3.7.1	Densidad efectiva de nudos.....	89
<b>4</b>	<b>INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE EN LOS GELES DE POLIVINILIMIDAZOL EN TUBOS DE DISTINTOS DIÁMETROS.....</b>	<b>93</b>
4.1	Influencia del diámetro.....	95
4.2	Resultados.....	97

4.2.1	Tamaño de los hidrogeles. ....	98
4.2.2	Masa de los hidrogeles. ....	102
4.2.3	Grado de hinchamiento. ....	102
4.2.4	Fracción en volumen de polímero. ....	105
4.2.5	Densidad efectiva de nudos. ....	107
4.3	Tamaño de las muestras. ....	109
<b>5</b>	<b>MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE. ....</b>	<b>119</b>
5.1	Introducción. ....	121
5.1.1	Mojabilidad. ....	121
5.1.2	Influencia del oxígeno. ....	126
5.1.3	Conclusiones. ....	126
5.2	Metodología del llenado de los tubos. ....	127
5.3	Resultados. ....	130
5.3.1	Tamaño de los hidrogeles. ....	130
5.3.2	El rendimiento de la polimerización. ....	131
5.3.3	Grado de hinchamiento. ....	132
5.3.4	Densidad efectiva de nudos. ....	133
<b>6</b>	<b>ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE. ....</b>	<b>145</b>
6.1	Transferencia de calor en los tubos que hacen de molde. ....	147
6.1.1	Instrumentación. ....	149
6.1.2	Procedimiento experimental. ....	149
6.2	Ensayo de extracción. ....	152
6.3	Ensayo de hinchamiento del PVC. ....	156
<b>7</b>	<b>POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL). ....</b>	<b>159</b>
7.1	Introducción. ....	161

7.1.1	Polimerización radical en fase homogénea. ....	161
7.1.2	Mecanismo básico. ....	162
7.2	Resultados.....	166
7.2.1	Temperatura de transición vítrea, $T_g$ l-PVI.....	166
7.2.2	Viscosidad intrínseca. ....	170
7.2.3	Cromatografía.....	175
7.2.4	Discusión.....	179
<b>8</b>	<b>MORFOLOGÍA.....</b>	<b>185</b>
8.1	Microscopía óptica de las muestras de PVI polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior. ....	189
8.1.1	Zona exterior de las muestras de h-PVI <sub>r</sub> .....	189
8.1.2	Zona interior de las muestras de h-PVI <sub>r</sub> .....	198
8.1.3	Muestras hidratadas (h-PVI <sub>h</sub> ). ....	199
8.2	Microscopía electrónica de barrido.....	200
8.3	Extensión de la influencia del molde. ....	205
8.3.1	Medidas en microscopía óptica. ....	205
8.3.2	Medidas en microscopía electrónica.....	206
8.4	Análisis de la porosidad de las muestras en su estado de referencia. ....	207
8.4.1	Porosidad en el centro de la muestra: ....	208
8.4.2	Porosidad en la zona del borde de la muestra: ....	210
8.4.3	Diámetro de Feret y tamaño medio de poro.....	211
8.4.4	Elipse equivalente.....	212
8.5	Microscopía óptica de las muestras de PVI polimerizadas en los tubos de 2mm de diámetro interior. ....	213
8.6	Influencia del efecto borde en la $T_g$ . ....	214
8.7	Microscopía Confocal. ....	216
<b>9</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>221</b>

<b>10</b>	<b>TABLAS.....</b>	<b>227</b>
10.1	Lista de simbolos, Abreviaturas y Siglas. ....	229
10.2	Lista de Figuras.....	235
10.3	Lista de Tablas. ....	244
10.4	Lista de Tablas de datos. ....	247
<b>11</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>249</b>
<b>12</b>	<b>ANEXOS. ....</b>	<b>269</b>



---

# 1 INTRODUCCIÓN.



### 1.1 MOTIVACIÓN.

Los hidrogeles son un estado híbrido de la materia, cuyo estudio atraviesa los campos de la Física, de la Química y de la Biología. Los hay naturales, como parte constituyente de los seres vivos: microorganismos; plantas; animales, y los hay sintéticos, con aplicaciones en múltiples campos tecnológicos. Los hidrogeles, tanto naturales como sintéticos, son de utilidad en medicina, farmacia, cosmética, alimentación, recubrimientos, etc., así como en la conservación del medio ambiente.

Uno de los hidrogeles sintéticos de mayor interés es el de polivinilimidazol. Aparte de las numerosas aplicaciones de este polímero en la imprenta, pintura, purificación de aguas, control de pH, etc., tiene el atractivo de su similitud estructural con numerosas biomacromoléculas, ya que el anillo imidazol se encuentra en proteínas, ácidos nucleicos, hormonas y vitaminas.

La síntesis de hidrogeles en el laboratorio se suele hacer en vasijas de vidrio. El estudio de la reacción abarca, como variables habituales, las concentraciones de reactivos, la temperatura, el tiempo de reacción, etc., pero no se suele cuestionar si la vasija pudiera tener alguna influencia sobre el hidrogel. En épocas recientes, han comenzado a aparecer estudios sobre la vasija de la reacción, primeramente acerca de la posible influencia del tamaño y la forma geométrica del reactor, y luego acerca del material del cual está construido. Estas investigaciones recientes han descubierto que materiales aparentemente inertes, como el teflon, modifican la reacción de polimerización y las propiedades del hidrogel obtenido.

Sobre esta influencia del material, así como de las dimensiones del reactor, es sobre lo que nos propusimos investigar. Todos los estudios comunicados hasta ese momento sobre la influencia de la vasija, habían sido realizados con monómeros neutros o de disociación ácida (aún hoy sigue siendo así). Nos propusimos entonces abordar este tipo de estudio con los hidrogeles de polivinilimidazol, porque se aparta de los anteriores en que tiene una disociación básica, ya que el grupo amino terciario del imidazol sufre protonación.

Además, era el candidato idóneo para estudiar este efecto peculiar y poco apreciado de la influencia de la vasija, porque del polivinilimidazol teníamos ya abundante

conocimiento a través de los estudios realizados con anterioridad en nuestro grupo de *Polímeros*, de la UNED.

En resumen, **el objetivo de este trabajo es estudiar si el material del molde produce algún efecto sobre la polimerización de hidrogeles de Poli(N-vinilimidazol) en medio acuoso.**

### 1.2 HINCHAMIENTO EN POLÍMEROS.

Los primeros trabajos sobre el hinchamiento de los biopolímeros los llevó a cabo Procter. En una serie de artículos en la segunda década del siglo pasado este investigador estudia cómo se modifica el hinchamiento de las gelatinas con el medio ácido, [Procter 1914], [Procter 1916] llega incluso a indicar una correlación matemática entre el hinchamiento y la concentración de ácido en la disolución. Posteriormente Fischer [1917, 1918a, 1918b, 1918c] estudiando el comportamiento de la gelatina y las proteínas, en disoluciones de ácidos poliácidos y sus sales, indica que tanto las proteínas como las gelatinas bajo la influencia de los ácidos, no sólo se hinchan sino que también acaban disolviéndose. Y que tanto el hinchamiento de una proteína como su “solución” son procesos totalmente diferentes siendo este último el extremo del hinchamiento. A su vez también obtiene que el mayor grado de hinchamiento se alcanza en la solución de ácido puro, y que este disminuye a un mínimo a medida que la solución se vuelve menos ácida, para que el hinchamiento aumente de nuevo a medida que la solución se vuelve más básica.

Bogue [1922a, 1922b], siguiendo el resultado de Procter, y después de analizar diferentes teorías sobre el hinchamiento, llega a la conclusión de que el sistema gelatina-ácido-agua está en equilibrio, como resultado de la combinación de la gelatina y el ácido para formar sales fácilmente disociadas, y que la presión osmótica de estas sales y el equilibrio de Donnan determinan el volumen de un gel hinchado. Como resultado, el hinchamiento está determinado por la fuerza osmótica y el equilibrio de Donnan.

En 1938 Kern describió la polimerización del ácido acrílico con monómeros divinílicos, en la que se obtienen polímeros insolubles pero capaces de hincharse en agua.

Frenkel, [1940] apoyándose en el tratamiento de la elasticidad elaborado por Kuhn [1936], considera que el máximo hinchamiento de un polímero está determinado por una situación de equilibrio entre la presión osmótica de la sustancia disuelta, es decir, de las moléculas poliméricas, y la tensión elástica debida al aumento del volumen que sufre. Indica que los altos polímeros son sustancias en estado sólido que se distinguen de los sólidos ordinarios por su capacidad de absorber grandes cantidades de ciertos líquidos simples e incrementar su volumen sin cambiar de forma. En algunos casos este hinchamiento es prácticamente ilimitado y se acompaña, o concluye, por una disolución del polímero en el líquido.

Flory y Rehner [1943] llevan a cabo el primer estudio pormenorizado sobre el hinchamiento de los polímeros. En su estudio empiezan indicando que tipo de polímeros sufre el hinchamiento y como se produce. El fenómeno del hinchamiento “limitado” es una característica de los polímeros que poseen estructuras de red tridimensional. Si la estructura de la red es permanente, en el sentido de que su estructura esquelética esencial no se ve perturbada por la acción del disolvente, el polímero puede alcanzar un estado de hinchamiento de equilibrio. Como se absorbe más y más disolvente por el polímero, la red se expande de forma progresiva. Debido a esta expansión, las cadenas que se conectan en los puntos de unión multifuncionales de la red se ven obligadas a asumir configuraciones más alargadas, menos probables. En consecuencia, se produce una disminución de la entropía configuracional de la cadena que se produce por el hinchamiento. Oponiéndose a esto, se produce un aumento en la entropía de mezcla del disolvente-polímero (u osmótica) que acompaña al hinchamiento.

El equilibrio de hinchamiento se alcanza cuando estas entropías opuestas, se hacen iguales en magnitud.

El Diccionario de la Lengua Española [RAE 2012] denomina *gel* (de gelatina) al “estado que adopta una materia en dispersión coloidal cuando flocula o se coagula”. Un *coloide* es una “dispersión de partículas o macromoléculas en un medio continuo”. Químicamente un gel es una solución en estado sólido, en la que un líquido está disperso en un sólido [Morcillo 1986]. En definitiva, el estado gel se designa cuando un sólido embebe un líquido.

## INTRODUCCIÓN

---

No existe una definición precisa del término hidrogel, la definición que más se puede ajustar es: “*Un gel es una red tridimensional formada por cadenas poliméricas entrecruzadas que se hincha en un líquido*”. Cuando las cadenas que se forman son hidrofílicas y el líquido es agua, al polímero se le denomina *hidrogel*.

Su carácter hidrofílico es debido a la presencia en la cadena de grupos como  $-N=$ ,  $-NH-$ ,  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONH_2$ ,  $-SO_3H$ ,...

La insolubilidad está originada por la estabilidad de la red tridimensional que forma su estructura y que se debe a la presencia de entrecruzamientos entre las cadenas. Estos entrecruzamientos pueden ser químicos o físicos.

Los hidrogeles con entrecruzamientos químicos son aquellos en los que la red está formada a través de enlaces covalentes. Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura conduce a la degradación del gel, por lo que los geles son insolubles en agua.

Los geles con entrecruzamientos físicos, presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables, sino que están asociadas a un equilibrio de enlace  $\leftrightarrow$  no enlace, que se puede dar en los dos sentidos. Esto hace que sean reversibles pero mucho más débiles que las uniones covalentes. Generalmente, son uniones del tipo iónicas, hidrofóbicas, de van der Waals, interacciones  $\pi$ - $\pi$  [Knoben 2007], microdominios de fases separadas [Zhou, 2008].

La propiedad que varía de una forma más evidente con el grado de entrecruzamiento es el hinchamiento. El grado de hinchamiento en equilibrio de un hidrogel disminuye al aumentar el grado de entrecruzamiento, ya que las cadenas entre puntos de entrecruzamiento son más cortas y su estiramiento está limitado [Katchalsky 1949]. El aumento de la proporción de entrecruzante en la red, produce un aumento de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , al provocar una restricción en la capacidad de movimiento de las cadenas. Überreiter y Kanig [Überreiter 1950] fueron los primeros en informar sobre un caso en el que la temperatura de transición vítrea de un polímero aumenta por la reticulación polimerizando un copolímero de estireno-divinilbenceno, Piérola y colaboradores [2002c], miden la variación en la  $T_g$  del polivinilimidazol modificando la proporción de N,N' metilene-bis-acrilamida que actúa como entrecruzante.

Sin embargo, el efecto producido por el entrecruzamiento es algo más complejo, porque se puede considerar al entrecruzante añadido como un comonomero, con lo que es posible establecer dos efectos diferentes: uno debido al entrecruzamiento en sí mismo y el otro a la presencia del comonomero.

Existen ecuaciones aproximadas que relacionan la variación de la  $T_g$  del hidrogel y la del polímero lineal con el peso molecular promedio entre nudos [Nielsen 1968], pero la concordancia con los resultados experimentales no es buena, debido a que la  $T_g$  no es independiente de la composición del polímero.

Fox y Loshaek [1955] propusieron la ecuación:

$$T_g = T_g^L - \frac{K}{M} + K_x \rho_e \quad (1)$$

donde  $K$  y  $K_x$  son constantes y  $\rho_e$  la densidad de entrecruzamiento (en mol/gramo). Varios autores han propuestos otras ecuaciones para la relación del cambio en la temperatura de transición vítrea con el grado de reticulación que tienen un mejor ajuste, como DiMarzio [1964] y, más recientemente, DiBenedetto [1987].

Como se ha mencionado antes, una de las propiedades inherentes de los hidrogeles es su capacidad de hincharse en presencia de agua y para reducir su tamaño en ausencia de esta. Esta propiedad es común a todos los hidrogeles y les convierten en materiales de enorme interés en los lugares donde hace falta almacenar, transportar, suministrar, absorber agua o líquidos acuosos, o crear sistemas húmedos. Ejemplos de aplicaciones donde se utiliza esta propiedad son: en la absorción de líquidos fisiológicos (pañales, compresas, apósitos,...), en el control de derrames tóxicos acuosos, en cultivos agrícolas en suelos áridos, como substrato para el cultivo de células, en lentes de contacto, implantes, sistemas de liberación controlada, etc.... La primera generación de hidrogeles con hinchamientos de un 40-50% apareció a finales de los años 50 y se basó principalmente en polímeros de metacrilato de hidroxialquilo y monómeros relacionados. Los hidrogeles de Poli(2-hidroxietil metacrilato), que se utilizan en el desarrollo de lentes de contacto, marcaron una revolución en oftalmología [Wichterle 1960].

## INTRODUCCIÓN

---

Por tanto, la simple propiedad de hinchamiento-contracción hace a estos polímeros productos de gran interés, más allá de las propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas, ópticas,..., específicas que poseen de forma individual cada uno de estos polímeros. Pero muchos grupos de investigación han preparado hidrogeles con funciones adicionales, que hacen que la capacidad de hincharse o contraerse sea en respuesta a una señal. Estos hidrogeles con funciones adicionales se llaman “hidrogeles respondones”, o más comúnmente “inteligentes”.

Este tipo de cambios basados en una respuesta ambiental se predijo por Dusek y Patterson [1968] para geles iónicos, al postular la posible existencia de una transición de fase discontinua en el volumen hinchado del hidrogel, indicando que en éste pueden coexistir el estado hinchado y el estado contraído. Además la transición entre estos dos estados ocurre a un valor fijo del medio circundante, de manera análoga a la transición de fase vapor/líquido observada para líquidos puros. Los primeros hidrogeles en los que se observaron estos cambios de volumen fueron los que tenían grupos ionizables, en concreto con geles de poliacrilamida, a finales de los años 70 por Tanaka y colaboradores. Así comprobaron cambios en los hidrogeles cuando se someten a modificaciones de temperatura [Tanaka 1978], pH [Tanaka 1980] o composición iónica del disolvente [Tanaka 1982].

Desde entonces aparecen periódicamente artículos en los que se encuentran distintos hidrogeles que responden a diferentes estímulos [Tanaka 1993], [Park 1996], [Gupta 2003], [Zhou 2008], [Okano 2010], [Hennink 2012].

Las señales más estudiadas a las que estos sistemas poliméricos responden cambiando su volumen son: modificaciones de pH, disolvente, fuerza iónica, tipo de sal, especificidad química o respuestas a señales más físicas como cambios en la temperatura, el campo eléctrico o magnético, la luz, presión, radiación IR o UV, ultrasonidos...

Ahora ya se conoce que estos cambios en los hidrogeles pueden ocurrir de forma discontinua debido a un nivel de estímulo específico (una transición de fase) o gradualmente durante un intervalo de valores de estímulo.

### 1.3 POLI(N-VINILIMIDAZOL) (PVI).

El N-vinilimidazol (VI) es un monómero muy importante para la polimerización. También es una estructura química que se encuentra en muchas sustancias naturales. El anillo de imidazol contiene dos nitrógenos separados por un metileno. Este anillo juega un papel importante en biomacromoléculas como son las proteínas (el aminoácido histidina), ácidos nucleicos (el anillo de purina de la adenina y guanina), hormonas (histamina), y ciertas vitaminas.

El anillo de imidazol es en parte responsable de la actividad catalítica que poseen estos compuestos, en consecuencia, se han informado de estudios sobre el comportamiento catalítico del imidazol monomérico y polimérico [Jencks 1964]. Se sabe que las macromoléculas que contienen grupos imidazol juegan un papel importante en la catálisis de la  $\alpha$ -quimotripsina [Bender 1960], y también se han informado de investigaciones relativas a modelos de síntesis de enzimas utilizando polímeros sintéticos que contienen grupos imidazol [Yaroslavsky 1967].

La cadena de polímero de poli (N-vinilimidazol) (PVI) tiene un doble carácter: su columna vertebral es hidrófoba y sus grupos colgantes son hidrófilos. El PVI forma complejos moleculares con numerosas sustancias orgánicas e inorgánicas, y esto explica sus aplicaciones en procesos industriales, la impresión, la eliminación de iones [Piérola 1998, 2001a], etc. La importancia de polímeros de imidazol para aplicaciones en ciencia de los materiales y en la biología ha sido revisada recientemente [Long 2010].

El VI es una base débil,  $pH_a = 5.6$  [Zinchenko 2000] que se puede protonar en medios ácidos. Su protonación se produce en nitrógeno-3 del anillo de imidazol obteniéndose un catión de amonio cuaternario (Fig. 1).

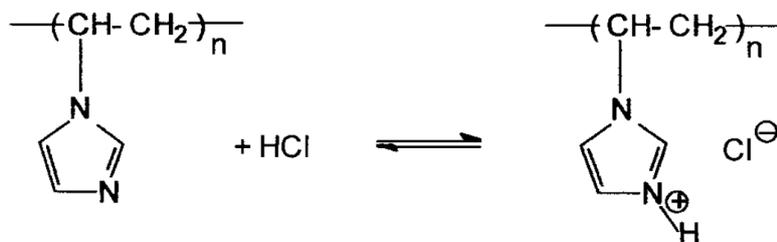


Fig. 1. Esquema de protonación del anillo de imidazol del PVI obteniéndose un catión de amonio cuaternario tomado de Piérola [2004].

## INTRODUCCIÓN

---

La polimerización de N-vinilimidazol se lleva a cabo más a menudo por el mecanismo de radicales libres en solución, aunque se han informado recientemente de algunas tentativas de polimerización radical controlada del VI [Long 2011a]. También ha sido polimerizado en la presencia de una plantilla [Challa 1990,1991a, 1991b, 1992a, 1992b, 1992c]. La cinética y el mecanismo de la polimerización por radicales libres de VI se ha estudiado en una variedad de disolventes, incluyendo el agua.

Así como ejemplo podemos poner la polimerización radicalaria mediante iniciadores azoicos, principalmente el AIBN (azoisobutironitrilo) y como disolventes podemos destacar el empleo del benceno [Tan 1981], agua [Piérola 1998], tolueno [Wang 2015], N,N-dimetilformamida (DMF) al 20% [Long 2011b], Etanol [Goh 1999], Metanol (MeOH) [Vidal-Madjar 1991], MeOH/HCl [Ebdon 1984], agua-metanol (50% v/v) [Kurimura 1994], y 1,4-Dioxano [Delibaş 2005]. Otro iniciador azoico empleado es el Ácido 4,4'-diciano-4,4'-azodivalerico en disolución acuosa a distintos pH (1.7, 7, y 8.9) [Ebdon 1984]. También se ha utilizado iniciadores de peróxido como el peróxido de di-terc-butilo (DTBP), o el peróxido de benzoílo (BPO) en etanol o DMF [Ebdon 1984].

Chapiro y Mankowski [1988], con una fuente radiactiva de  $^{60}\text{Co}$ -  $\gamma$  y bajo diferentes intensidades que van desde 0,18 a  $16,6 \times 10^{-2}$  Gy/seg, polimerizan PVI tanto en masa cómo en disolución usando como disolventes, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, agua, metanol o etanol. También hay ejemplos de polimerización con luz ultravioleta o con ultrasonidos en disolución acuosa [Zhu 2015] y [Rajendran 2013].

En este trabajo se emplea el PVI polimerizado con AIBN en disolución acuosa y entrecruzado con N,N' metilene-bis-acrilamida (BA) para obtener el hidrogel (Fig. 2), y sin entrecruzante para obtener el polímero lineal de PVI.

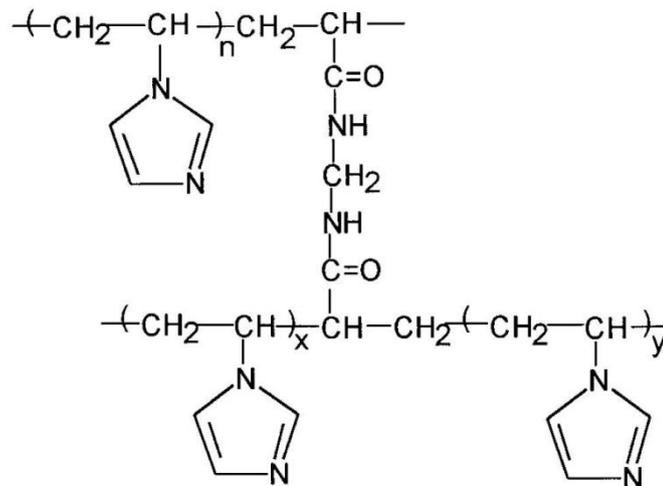


Fig. 2 Estructura de hidrogel de PVI entrecruzado con BA.

### 1.3.1 El PVI en la retención de metales.

Una investigación de Wall [1950] sobre las soluciones acuosas del ácido poliacrílico e hidróxido sódico, utilizando trazadores radiactivos, indica que los iones de sodio se asocian con iones de poliacrilato. Se está produciendo una unión de un metal ( $\text{Na}^+$ ) con un polímero sintético (PAA). Y además, la fracción de iones de sodio asociada al polímero aumenta monótonamente a medida que aumenta la neutralización del ácido. Pero la síntesis de un polímero soluble que contiene un metal y que abrió la vía a nuevos materiales poliméricos con nuevas propiedades, fue la polimerización radical del poli(vinil ferroceno) [Haven 1955].

A mitad del siglo pasado Tanford [1952] y Goodman [1952] encontraron que la unión de los metales con algunas proteínas era a través de los grupos imidazol de la histidina. Este descubrimiento fue el motor para realizar nuevos estudios sobre la capacidad del imidazol (Im) [Tanford 1953], [Gurd 1954] y el poli(N-vinylimidazol) soluble, (sPVI), en la unión de iones metálicos. Desde entonces se ha estudiado la capacidad complejante del PVI, por el gran interés científico e importancia práctica que tiene, con un elevado número de iones metálicos en distintos estados de ionización, la mayoría de ellos por Piérola y colaboradores [Piérola 1998]. Ejemplo de los cationes estudiados son:

## INTRODUCCIÓN

---

$\text{Ag}^+$  [Gregor 1960a], [Miyajima 1998]  $\text{Cu}^{2+}$  [Gregor 1960b], [Takemoto 1978 y 1979], [Challa 1994], [Piérola 1998], [Miyajima 1998], [Güven 1999];  $\text{Zn}^{2+}$  [Gregor 1965], [Piérola 1998], el  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  por [Piérola 1998], [Güven 1999], Ni(II), Hg(II), Na(I) and Ca(II) Re(VII), Mo(VI), U(VI), V(V) [Piérola 1998], Hg(II) [Piérola 2001a]

La conclusión general es que los hidrogeles de poli(N-vinilimidazol) son materiales excelentes para la retención de todos los iones que se señalan aquí [a excepción de Pb (II), Na (I), y Ca (II)] [Piérola 1998]. La desorción, que puede ser selectiva, permite la regeneración del hidrogel, lo que hace la utilización de este hidrogel más atractiva para la recuperación de iones metálicos en disolución.

En muchos de estos estudios, mencionados, se han utilizado técnicas como la espectroscopia UV-vis, espectroscopia de absorción atómica, espectrofotometría FT-IR, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), polarimetría,... también han calculado las constantes de formación de complejos y las relaciones estequiométricas. En otros han estudiado el pH óptimo para la adsorción de los iones. También han estudiado la influencia del grado de reticulación del hidrogel sobre la cinética de sorción y la capacidad de sorción en el equilibrio.

### *1.3.2 El PVI como modificadores de pH.*

Los hidrogeles de poli-N-vinilimidazol son reguladores insolubles del pH [Piérola 1995] con las ventajas de poder ser retirados del sistema cuando se alcanza el pH adecuado, y no aportar fuerza iónica a la disolución. Al ser un hidrogel que responde a los cambios de pH, su grado de hinchamiento se ve modificado al variar el pH de la disolución [Piérola 2002b]. Horta y colaboradores utilizando el PVI han desarrollado un modelo teórico para la determinación del pH interno, el grado de ionización, y la constante de equilibrio de ionización, adecuado, no sólo para redes de polímero químicamente reticulados, sino también para un amplio conjunto de sistemas: polielectrolitos solubles, biopolímeros, geles físicamente reticulados, partículas (solubles o insolubles) que actúan como reservorios de protones, [Horta 2008, 2009a, 2009b].

### *1.3.3 El PVI como soportes catalíticos.*

Khokhlov y colaboradores han estudiado la actividad catalítica de poli (N-vinilimidazol), simulando algunos procesos biológicos [Khokhlov 2003], [Khokhlov 2004], han señalado que los polímeros que tienen grupos imidazol catalizan la hidrólisis de acetato de p-nitrofenil [Khokhlov 2004], y que el PVI puede actuar como catalizador en la adición de Michael [Khokhlov 2007, 2010].

Khaligh [2012], ha desarrollado un protocolo simple, eficiente y quimioselectivo para la protección N-Boc de diversas aminas utilizando PVI como un catalizador sólido. La metodología que utiliza el PVI como catalizador también tiene otras ventajas, tales como: se obtienen buenos rendimientos, no hay reacciones secundarias, la facilidad de manipulación del catalizador, la eficiencia de costes, la reutilización eficaz del catalizador, y el uso de un catalizador barato. Este mismo autor [Khaligh 2013a] utiliza también el PVI como catalizador heterogéneo para la acetilación de alcoholes, fenoles, tioles y aminas. Y en la condensación aldólica de aldehídos y cetonas bajo irradiación ultrasónica [Khaligh 2013b].

### *1.3.4 El PVI como Agente anticorrosión.*

Ishida [1986] ha demostrado que el poli-N-vinilimidazol es un agente anticorrosión eficaz para el cobre a altas temperaturas, inhibiendo la oxidación del cobre a temperaturas de 400 °C, siendo más efectivo que los antioxidantes comúnmente utilizados para las temperaturas elevadas, benzotriazol y undecilimidazol, teniendo la ventaja de que al ser un polímero soluble en agua es fácil de tratar la superficie metálica con él.

### *1.3.5 El PVI en copolímeros*

Los copolímeros del poli-N-vinilimidazol también se han investigado como agentes quelantes: el N-vinilimidazol-co-N-vinilpirrolidona con Cu (II) [Challa 1994], el terpolímero de estireno-divinilbenceno y 1-vinilimidazol con rodio (I) [Strzelec 2012]. Otro uso del copolímero con polivinilpirrolidona es en enología donde se emplea en la reducción de metales en el vino [Detering 1992], [Ricardo-Da-Silva 2007].

El Reglamento de la Unión europea (Reglamento (CE) nº 606/2009, autoriza la práctica enológica de añadir al vino copolímeros de polivinilimidazol-

polivinilpirrolidona (PVI/PVP), con el fin de reducir los contenidos de cobre, hierro y metales pesados. Dentro del límite de utilización de 500 mg/l (cuando la utilización se realiza en el mosto y el vino, la cantidad acumulada no podrá exceder de 500 mg/l). Este tratamiento tiene por objeto reducir las concentraciones demasiado altas de metales y prevenir los defectos provocados por esas concentraciones demasiado elevadas, tales como la quiebra férrica, mediante la adición de copolímeros que adsorban esos metales. Los copolímeros añadidos al vino deben eliminarse por filtración a más tardar en los dos días siguientes a la adición, teniendo en cuenta el principio de cautela. Y en el caso de los mostos, los copolímeros se añaden como muy pronto dos días antes de la filtración.

### *1.3.5.1 Mejora de materiales*

La aplicación de los hidrogeles se restringe a veces debido a las malas propiedades mecánicas [Molina 2003]. La propiedad de retención de una gran cantidad de agua, que no contribuye a la resistencia mecánica del gel, hace que las cadenas del hidrogel tengan una baja capacidad de respuesta a una fuerza aplicada, convirtiéndose en materiales particularmente frágiles.

Sin embargo, las propiedades mecánicas de los hidrogeles se pueden mejorar mediante el uso de diferentes estrategias. Algunas consisten en aumentar la densidad de entrecruzamientos [Piérola 2009b] o la adición de monómeros hidrófobos a la red del hidrogel (por ejemplo polipropileno), a fin de generar áreas de mayor densidad o una mayor cantidad de interacciones intermoleculares que contribuyan a incrementar el módulo o rigidez de los hidrogeles [Igarzabal 2015]. Estas modificaciones dan como resultado una reducción en la cantidad de agua absorbida, por lo que las composiciones de los hidrogeles deben formularse alcanzando un compromiso entre la optimización del hinchamiento y la mejora de las propiedades mecánicas [Rhee 2012].

Otra alternativa para reforzar las estructuras del hidrogel es el uso de grupos funcionales aromáticos (en los monómeros constitutivos). En estos sistemas, las interacciones aromáticas juegan un papel importante [Seymour 1986] en el mantenimiento de las propiedades mecánicas de los hidrogeles resultantes debido a un incremento en la rigidez de la cadena.

En este sentido el 1-vinilimidazol es un monómero con propiedades prometedoras para la modificación de hidrogeles. Su estructura aromática y respuesta pH han atraído la atención de los investigadores para numerosas aplicaciones como polímero lineal o como polímero reticulado. Pero esta propiedad del VI como un modificador capaz de mejorar la textura o propiedades mecánicas de los materiales finales, es de las menos utilizadas. Aun así en la literatura hay investigaciones sobre el tema:

Igarzabal [2015] copolimeriza los monómeros N,N-(dimetil) amina etil metacrilato (DMAEMT) y N-[3-(dimetilamina)propil]-metacrilamida (DMAPMD) copolimerizados con 1-vinilimidazol en diferentes proporciones y N,N'-metilenebisacrilamida como entrecruzante en solución acuosa, para producir hidrogeles altamente resistentes. La incorporación de VI en la reacción de polimerización conduce a cambios beneficiosos en las propiedades de los materiales finales como son la mejora en la resistencia y el aumento del porcentaje de deformación capaz de resistir la elongación antes de romperse. Todos los copolímeros que contiene VI son mecánicamente más fuertes con respecto a los homopolímeros de partida, siendo además, los copolímeros que contenían la mayor proporción de VI los que ofrecían una mayor resistencia. Un efecto sinérgico que se produce con la adición de VI se revela en el módulo de Young que aumenta entre 5 y 10 veces con respecto a los hidrogeles producidos a partir de los monómeros puros.

Entre las mejoras físicas que se obtienen al copolimerizar otros polímeros con VI, se encuentra la estabilidad térmica. Gargallo y colaboradores comunican mejoras en las propiedades de los polimetacrilatos por copolimerización con N-vinilimidazol, entre las propiedades que mejoran se encuentran la dureza, punto de reblandecimiento, resistencia química y especialmente en las propiedades térmicas [Gargallo 2010].

### *1.3.5.2 Efectos antibacterianos y antifúngico.*

Delibaş y colaboradores [2005], copolimerizan N-vinilimidazol (VIM), con metacrilato de fenacilo (PAMA) en diferentes proporciones en 1,4-dioxano con disolvente y AIBN como iniciador. Obteniendo efectos antibacterianos y *antifúngico*. Los polímeros obtenidos tienen una buena actividad biológica comparable con los medicamentos de control, como la kanamicina y Ampicilina. Rhee [2012] estudia la actividad antimicrobiana frente a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, y *Candida albicans* del copolímero de injerto poli(1-vinilimidazol)-g-poli(3-hidroxi octanoato)

## INTRODUCCIÓN

---

(PVI-g-P3HO). Los copolímeros se prepararon usando soluciones homogéneas de P3HO, y distintas proporciones del monómero VI. La mayor parte de los copolímeros se hacen más hidrófilos a medida que aumenta la densidad de injerto del VI en el copolímero.

Ambos autores comprueban que a medida que el porcentaje de VIM aumenta en los copolímeros, la eficacia para inhibir el crecimiento de los microorganismos aumenta.

Gupta [2007], injerta mediante radiación VI en las suturas monofilamento de polipropileno creando un copolímero de PP-g-PVI. Los resultados muestran que las suturas creadas tienen una actividad antimicrobiana frente a *E. coli* durante los 4 días de investigación.

### 1.3.5.3 Otros copolímeros.

Otros monómeros investigados que se usan para copolimerizar con el VI son: acrilonitrilo [Pekel 2004], estireno, N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo, metacrilato de metilo [Petra 1978], metacrilato de etilo [Pekel 2001], ácido metacrílico [Challa 1991a], anhídrido maleico [Hacioglu 1997], 4-amino-estireno [Ryder 1991], tetrahydrofuran [Bela 2011], fenoximetacrilato y metoxietilmetacrilato [Gargallo 2010], estirenosulfonato de sodio [Pierola 2001b y 2002a], 1-pireno metil metacrilato [Yan 2012]

## 1.4 LOS RECIPIENTES QUE CONTIENEN LA MEZCLA DE REACCIÓN.

Las concentraciones de disolvente, el iniciador y el monómero son los principales factores que determinan el rendimiento y el peso molecular del polímero obtenido, aunque otras sustancias en la solución pueden interferir y actuar como inhibidores o agentes de transferencia.

Uno de estos factores puede ser el material del que está hecho el recipiente donde se realiza la polimerización.

Los recipientes que contienen la mezcla de reacción se supone que son inertes en su mayor parte y no afectan a la polimerización. Aquí cuestionamos tal supuesto, y

examinamos la posible influencia que el material que compone las paredes del recipiente tiene sobre las propiedades del polímero resultante. Puesto que la pared está en contacto con la mezcla de reacción, es concebible que las interacciones en la interfaz pared/mezcla puedan afectar a la polimerización y modificar el polímero resultante.

Que el tipo de material de la pared tiene influencia en el polímero obtenido ya ha sido documentado antes para polimerizaciones con entrecruzamiento que producen hidrogeles, pero permanece sin explorar para polimerizaciones lineales de polímeros solubles en agua. Los monómeros en los que se ha estudiado el efecto del material de la pared en su polimerización reticulada son numerosos. Se distinguen dos clases: los neutros y los iónicos con ionización ácida.

Ejemplos de polímeros en el que se ha estudiado el efecto del material del molde tenemos: la poli-acrilamida [Osada 2001d], y [Candau 2004]; poli(2-dimetilamino)etil metacrilato) [Du Prez 2004]; poli(N-isopropilacrilamida) [Hirotzu 1992], [Kato 2001], [Maeda 1998], [Tokuyama 2007a], y [Tran 2012]; poli(N-isopropilacrilamida-co-(ácido acrílico) [Huglin 2000], y [Oliveira 2007]; poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico) [Osada 1999, 2001a, 2001b, 2001c, 2001e, 2002a].

### *1.4.1 Forma de los moldes.*

Cuando el hidrogel se polimeriza con entrecruzamiento, la forma del molde empleado es importante, porque al ser un sólido lo que obtenemos, éste adquiere la forma del molde donde se ha producido la reacción de entrecruzamiento. En cambio cuando polimerizamos un polímero lineal la forma del molde, en principio, no debe influir en el polímero obtenido. Además la mayoría de las polimerizaciones no entrecruzadas se realizan usando algún sistema de agitación de la mezcla de polimerización.

#### *1.4.1.1 Molde rectangular.*

Osada y colaboradores polimerizan un gel de PAMPS mediante polimerización radical en disolución acuosa. Emplean ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS), N,N'-metilenbisacrilamida (MBA) como entrecruzante, y ácido 2-oxoglutarico como iniciador. La polimerización la llevaron a cabo bajo irradiación con una lámpara de UV, dentro de una cubeta de 200 mm × 16 mm con un haz de luz 5 mm.

## INTRODUCCIÓN

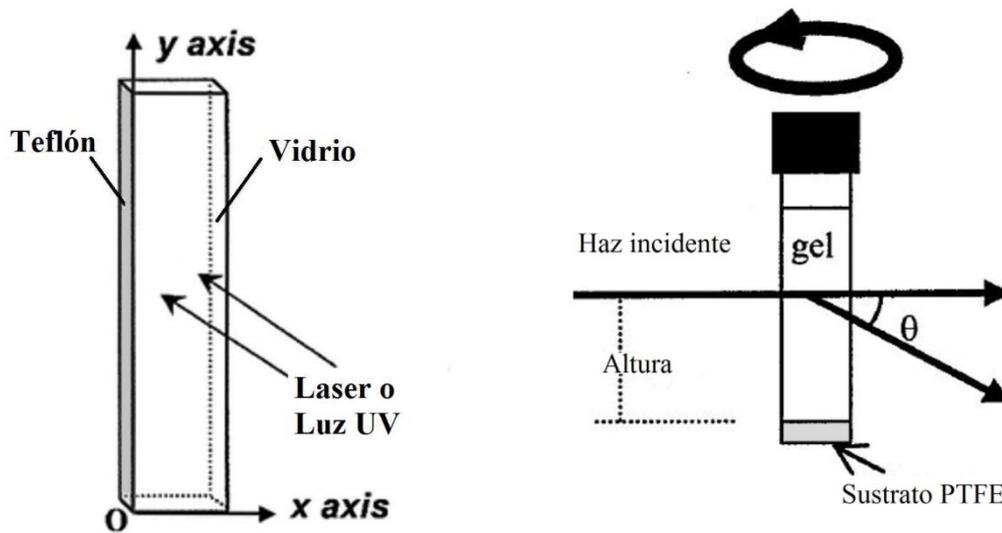
---

Las superficies internas de los dos lados de la celda son poli(tetrafluoroetileno) (teflón) y vidrio, respectivamente, que permiten que el entrecruzamiento se produzca entre una placa hidrófoba y una placa hidrófila, tal como se muestra en la Fig. 3a [Osada 1999, 2001b].

Tran y colaboradores, investigan la estructura superficial de hidrogeles de poli(N,N-dimetilacrilamida) (PDMA) sintetizados mediante polimerización radicalaria. Para este estudio usaron muestras de gel que se prepararon por moldeo entre dos portaobjetos de vidrio ( $100 \times 75 \times 2,5 \text{ mm}^3$ ). Con el fin de mejorar el desmoldeo del gel, los portaobjetos de vidrio fueron tratados hidrofóbicamente por silanización. Para la silanización utilizaron tres silanos: 1,1,1,3,3,3-Hexametildisilazano (HMDZ); Triclorooctadecilsilano (OTS); y el 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltriclorosilano, (FTS). Al comparar cada uno de los hidrogeles formados en los distintos silanos también observan heterogeneidades a través del espesor de la muestra del polímero. Además, con las medidas de reflexión de neutrones muestran que el efecto no es sólo macroscópico, sino que también está presente en la escala molecular [Tran 2012].

### *1.4.1.2 Molde cilíndrico.*

Candau y colaboradores polimerizan un hidrogel de poliacrilamida (PPA) mediante polimerización radical-redox, con persulfato amónico como iniciador redox y tetrametiletilendiamina como iniciador radical, y además metilenbisacrilamida como entrecruzante. El gel lo preparan en tubos de vidrio de 12 milímetros de diámetro que actúa como superficie hidrófila que tiene una pieza de teflón situada en la parte inferior que actúa como superficie hidrófoba Fig. 3b. Una vez que tienen la muestra realizan medidas microreológicas utilizando la técnica de difusión de luz dinámica (dynamic light scattering), y obteniendo distintos gradientes dependiendo del material de la superficie [Candau 2004].



Cubeta de 200 mm × 16 mm con un haz de luz 5 mm. Las superficies internas de los dos lados de la celda son poli(tetrafluoroetileno) (teflón) y vidrio, respectivamente modificado de [Osada 1999]

Tubos de vidrio de 12 milímetros de diámetro que actúa como superficie hidrófila que tiene una pieza de teflón situada en la parte inferior que actúa como superficie hidrófoba modificado de [Candau 2004].

Fig. 3. Distintas disposiciones de moldes empleados en la bibliografía para polimerizar hidrogeles bajo dos tipos de superficie.

#### 1.4.2 Observación previa del efecto del molde.

Zhang y Peppas preparan una red interpenetrada (IPN) de N-isopropil acrilamida (NiPAAm) y ácido metacrílico (MAA), mediante una técnica de polimerización secuencial por UV, este método secuencial lo utilizan para evitar la formación de un copolímero PNIPAAm/PMAA [Peppas 2002]. Una vez obtenida la red, realizaron un estudio de la estructura de la IPN empleando SEM. En este estudio (Fig. 4), encuentran una graduación en el tamaño de las celdas desde el borde hasta el interior de de la IPN, El tamaño de las celdas es pequeño cerca del borde y aumentan gradualmente a medida que las celdas se alejan del borde. No se observaron celdas en el borde de la muestra, creen que, probablemente, sea debido a la evaporación del agua durante la preparación de la muestra. En el estado hinchado de las muestras de estas IPN observan lo que denominan una fase separada como una “capa de piel” (skin layer) delgada. Sin embargo, concluyen que la parte mayor de la IPN hinchada no mostró ningún signo de separación de fase que sea significativa.

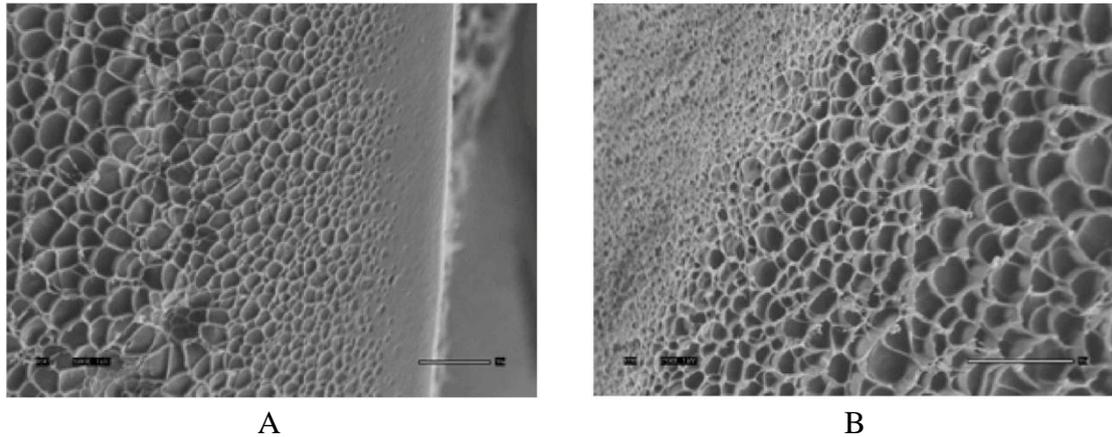


Fig. 4. Imágenes de SEM de una red interpenetrada (IPN) de N-isopropil acrilamida (NiPAAm) y ácido metacrílico (MAA) obtenidas de Peppas [2002]. A: Fotografía tomada en el borde de la muestra. B: Fotografía tomada en la sección donde la “capa de piel” se fusionó con el área mayor.

Okay y colaboradores preparan hidrogeles de de poliacrilamida (PAA). Estos geles los prepararon mediante un entrecruzamiento por radicales libres en solución acuosa con bisacrilamida como entrecruzante. Enfriaron la solución a 0°C en baño de agua helada, la purgaron con nitrógeno durante 20 minutos y, a continuación, añadieron el iniciador (persulfato amónico). Porciones de esta solución, cada una de 1,5 ml, las transfirieron a tubos de vidrio de 4 mm de diámetro; los tubos de vidrio los sellan y los introducen en un baño termostatzado a la temperatura de polimerización durante un día. El resultado visual es el que aparece en la Fig. 5, en la que se puede apreciar como en la zona del cilindro del hidrogel más exterior, la que ha estado en contacto con la superficie del molde, tiene una textura diferente a la que aparece en la zona central.

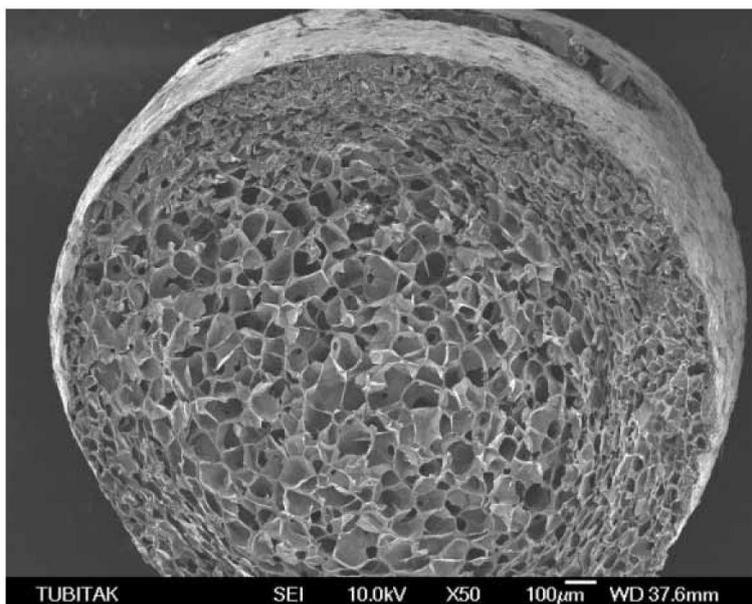


Fig. 5. Imagen de SEM de una red poliacrilamida (PAA) preparada por criogelation a  $T_{\text{prep}} = -18^{\circ}\text{C}$  obtenida de Okay [2007].



---

## **2 PARTE EXPERIMENTAL.**

## **PARTE EXPERIMENTAL.**

---

### 2.1 MONÓMEROS Y OTRAS SUSTANCIAS.

Los monómeros utilizados fueron: El 1-vinilimidazol (VI) de la casa Aldrich, el cual fue destilado a presión reducida a 124°C antes de usarlo; como entrecruzante se usó el N,N' metilene-bis-acrilamida (BA) 99,5% de Fluka que se utilizó según se recibe de la casa comercial. Como iniciador se utilizó el azoisobutironitrilo (AIBN) de Fluka que fue previamente recristalizado de metanol. La reacción fue llevada a cabo en medio acuoso, el agua utilizada es de tipo I, (destilada y desionizada por un sistema Milli-Q de la casa Millipore).

Los marcadores fluorescentes utilizados fueron 2-vinil piridina (VP) de Sigma-Aldrich, y Fluoresceína o-metacrilato (FM) de Aldrich  $\lambda_{\max}= 490\text{nm}$ .

Los reactivos utilizados para tratar las superficies de los moldes de vidrio fueron: ácido sulfúrico concentrado 95-98% de Aldrich, hidróxido sódico (Panreac), y dicloro-dimetilsilano ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (Merck).

Para la cromatografía y viscosimetría se utilizó: metanol calidad Chromasolv ACS para gradiente de elución (Sigma); ácido acético 99,8% (Aldrich) y nitrato de sodio, 99.0 %, (Sigma). Y patrones de poli(óxido de etileno) de las firmas comerciales Polymer Laboratories (kit POE-10), y de TSK Standard.

Para la microscopia se utilizó en los tratamiento de los portas poli-L-lisina (Sigma), que se utiliza en solución acuosa al 10%. Y Compound Tissue-Tenk® Sukura como medio de montaje.

### 2.2 MATERIALES DEL MOLDE.

Como moldes, se han utilizado tubos de los siguientes materiales:

- Vidrio con tratamiento ácido (VA).
- Vidrio con tratamiento básico (VB).
- Vidrio con tratamiento de silanizado (VS).
- Nylon (N).
- Teflón (T).
- Policloruro de vinilo (PVC).
- Silicona (S).

## PARTE EXPERIMENTAL.

---

Todos los tubos tienen las mismas dimensiones: 4 mm de diámetro interior, y 6 mm de diámetro exterior (4x6), y 180 mm de largo. Al cambiar el método de llenado la longitud de los tubos se modificó a 100 mm.

Los tubos de nylon (Tecalnit tecalan o Cooper standard), teflón (Chemflour® PTFE Tubing), PVC (tubclair AL) y silicona, son comerciales y fueron utilizados según fueron suministrados, el único tratamiento que recibieron fue un lavado con agua tipo I seguido de un secado interior con chorro de argón, además de cortarlos para que tuvieran la misma longitud que los tubos de vidrio.

Los tubos de nylon, teflón, PVC y silicona, son comerciales y fueron utilizados según fueron suministrados, el único tratamiento que recibieron fue el cortarlos para que tuvieran la misma longitud que los tubos de vidrio, y para taparlos se utilizaron tapones apropiados de polipropileno (PP) en ambos extremos, como se muestra en la Fig. 6, que además se sellaron con adhesivo hot melt por la parte exterior, Fig. 7.

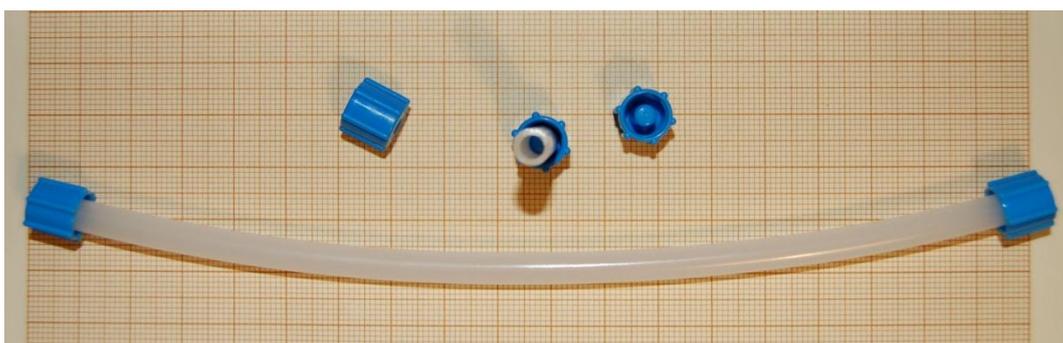


Fig. 6 Cerrado de los moldes de 4 mm de diámetro interior, usados en la polimerización.

Los tubos de vidrio (Alamo), en cambio, fueron cerrados por un extremo mediante fusión por temperatura creando un fondo redondo, y se les dio un tratamiento químico para modificar la superficie de vidrio del interior del tubo.

El tratamiento fue el siguiente:

- El tubo de vidrio ácido se preparó llenándolo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.
- El vidrio básico se preparó llenándolo con una solución saturada de hidróxido sódico, aproximadamente 2M, (8.0606g de NaOH en 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ).
- El vidrio silanizado se preparó llenándolo con dicloro-dimetilsilano (Merck)  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ .



Fig. 7. Cerrado de los moldes de 2 mm de diámetro interior, usados en la polimerización, donde se aprecia el sellado con adhesivo hot melt por la parte exterior.

Los tubos de vidrio se mantuvieron con sus correspondientes disoluciones durante 1 semana, posteriormente se vaciaron, se aclararon con agua tipo I hasta que este agua tuviese pH 7, y se secaron en la estufa a 70°C. Una vez llenos con la mezcla de reacción se cerraron igual que los tubos de plástico.

Los vidrios de silicato consisten, fundamentalmente en tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , en cuya superficie, la estructura termina en grupos siloxanos ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) con el átomo de oxígeno hacia fuera de la superficie, o una o varias formas de grupos silanoles ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). El dicloro-dimetilsilano es un muy buen agente para convertir las superficies de sílice y vidrio en hidrofóbicas; reacciona con los grupos  $-\text{OH}$  del exterior de la red cristalina del vidrio con la eliminación de  $\text{HCl}$  para dar una capa de grupos metilos [Shaw 1992]. En el tratamiento de silanización se modifica la superficie del vidrio de acuerdo a la siguiente reacción:

## PARTE EXPERIMENTAL.

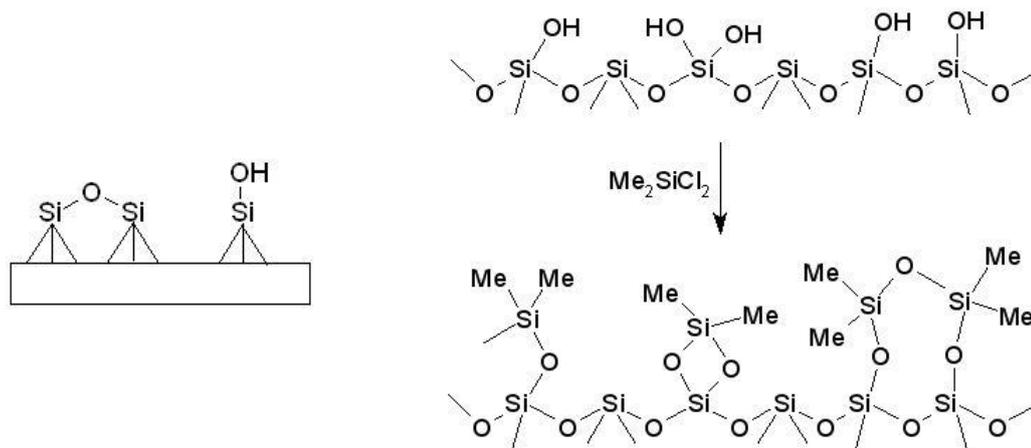


Fig. 8 Tratamiento de silanización de la superficie de un vidrio.

Algunos valores típicos de los materiales utilizados como moldes están reflejados en la Tabla 1.

		Vidrio <sup>#</sup>	Silicona	Nylon	Teflón	PVC <sup>##</sup>
Densidad	(g/cm <sup>3</sup> )	2,23 <sup>1</sup>	0,98 <sup>2</sup>	1,13-1,15 <sup>3</sup>	2,14-2,20 <sup>4</sup>	1,16-1,35 <sup>4</sup>
T <sub>g</sub>	°C	560 <sup>5</sup>	-125 <sup>6</sup>	45 <sup>4</sup>	117 <sup>7</sup>	81 <sup>6</sup>
Energía superficial	(mN/m)	200-400 <sup>5</sup>	22 <sup>8</sup>	44 <sup>8</sup>	19,5 <sup>8</sup>	41 <sup>8</sup>
Angulo contacto agua	Grados	36,7 <sup>9</sup>	101 <sup>10</sup>	72 <sup>2</sup>	104 <sup>11</sup>	101-105 <sup>12</sup>
Conductividad Térmica	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	1,14 <sup>1</sup>	0,15-0,17 <sup>2</sup>	0,25 <sup>2</sup>	0,25 <sup>2</sup>	0,16 <sup>13</sup>
Difusividad térmica ( $\alpha$ )	(m <sup>2</sup> /s) x10 <sup>7</sup>	7,8 <sup>13</sup>	1,2 <sup>2</sup>	1,5 <sup>13</sup>	1,1 <sup>13</sup>	1,3 <sup>13</sup>
Adsorción de agua (24h)*	%	-	0,1 <sup>14</sup>	1,2 <sup>2</sup>	0,01 <sup>15</sup>	0,04-0,4 <sup>14</sup>
Permeabilidad al Oxígeno**	Px10 <sup>9</sup>	-	60,0 <sup>16</sup>	0,004 <sup>16</sup>	0,0004 <sup>16</sup>	0,014 <sup>16</sup>
Constante dieléctrica	(1 kHz a 25°C)	4,6 <sup>1***</sup>	2,7 <sup>2</sup>	3,50 <sup>6</sup>	2,1 <sup>2</sup>	3,39 <sup>2</sup>
Índice Refracción		1,51-1,54 <sup>1</sup>	1,40 <sup>2</sup>	1,53 <sup>2</sup>	1,38 <sup>2</sup>	1,54 <sup>17</sup>

Tabla 1 Propiedades típicas de los moldes utilizados.

<sup>#</sup> vidrio sin tratar <sup>##</sup>No plastificado; \* ASTM D 570; \*\*P = (cm<sup>3</sup>(STP) cm (s cm<sup>2</sup> cm Hg)<sup>-1</sup>) \*\*\* Medida a: 1 MHz, 20°C.

<sup>1</sup>[Afora]; <sup>2</sup>[Mark 1999]; <sup>3</sup>[Shackelford 2001]; <sup>4</sup>[Chandas 1993]; <sup>5</sup>[Fernandez 1985]; <sup>6</sup>[Lide 2006]; <sup>7</sup>[Aldrich]; <sup>8</sup>[Gierenz 2001]; <sup>9</sup>[Arnold 1996]; <sup>10</sup>[Mark 2006]; <sup>11</sup>[Stamm 2008]; <sup>12</sup>[Wang 2006]; <sup>13</sup>[Lienhard 2003]; <sup>14</sup>[Harper 2000]; <sup>15</sup>[Dean 1999]; <sup>16</sup>[Horta 2001]; <sup>17</sup>[Brandrup 1999].

### 2.3 REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN.

Las muestras de hidrogel (h-PVI) fueron sintetizadas por copolimerización radicalaria, en solución acuosa, de 1-vinilimidazol (VI), con N,N' metilene-bis-acrilamida (BA) como agente de entrecruzamiento, utilizando AIBN como iniciador, y un marcador de fluorescencia, 2-vinil piridina (VP) o fluoresceína -o-metacrilato (FM).

La concentración total de monómeros fue de 40 g. por 100 mL totales de mezcla de reacción, de los cuales, la bisacrilamida constituye el 2% en peso en relación al vinilimidazol. La concentración de iniciador AIBN fue  $10^{-2}$  M, y de marcador fluorescente de  $10^{-5}$  M. Las cantidades reales utilizadas pueden verse en la Tabla 2.

	1ª síntesis	2ª síntesis	3ª síntesis	4ª síntesis	5ª síntesis
FM en VI (g)	-*	0,1039	0,4230	0,0974	0,0723
VI (g)	7,9691	11,8966	46,6107	9,7040	7,7692
BA (g)	0,1598	0,2396	0,9625	0,1996	0,1600
AIBN (g)	0,0324	0,0498	0,1970	0,0410	0,0329
H <sub>2</sub> O (g)	12,2979	18,4020	73,5953	15,3626	12,3337
Monómeros (g)	8,1289	12,2401	47,9962	10,0010	8,0015
Vol monómeros (mL)	7,7994	11,7440	46,0476	9,5951	7,6767
H <sub>2</sub> O (mL)	12,33	18,45	73,79	15,40	12,37
V <sub>T</sub> (mL)**	20,13	30,19	119,83	25,00	20,04
% Monómeros***	40,38	40,54	40,05	40,01	39,92
% bisacrilamida <sup>§</sup>	1,97	1,96	2,01	2,00	2,00
[AIBN] (M) <sup>&amp;</sup>	$9,8 \cdot 10^{-03}$	$1,0 \cdot 10^{-02}$	$1,0 \cdot 10^{-02}$	$1,0 \cdot 10^{-02}$	$1,0 \cdot 10^{-02}$
[FM] (M)	-	$9,7 \cdot 10^{-06}$	$9,9 \cdot 10^{-06}$	$1,1 \cdot 10^{-05}$	$1,0 \cdot 10^{-05}$
[VI] (M)	4,2063	4,2227	4,1701	4,1659	4,1568
[BA] (M)	0,0515	0,0515	0,0521	0,0518	0,0518

Tabla 2 Cantidades pesadas para las síntesis de los hidrogeles. \*Esta síntesis lleva 1,00 mL de solución acuosa de VP y 11,33 mL de H<sub>2</sub>O. \*\*Volumen total de monómeros + volumen de H<sub>2</sub>O. \*\*\*Gramos de monómeros por 100 mL de disolución. §% de bisacrilamida del total de monómeros. &Concentración molar de iniciador.

## PARTE EXPERIMENTAL.

---

El marcador fluorescente se añadió con el objeto de que se incorpore a la red del hidrogel y que polimerice junto con los otros dos comonómeros, ya que el marcador puede tener preferencia por alguno de ellos, o por las características de la pared del molde, y podría permitirnos, mediante técnicas de fluorescencia, observar alguna diferencia en la estructura del hidrogel y eventualmente conocer la distancia hasta la que se detectan los efectos del molde. En la primera síntesis se utilizó el marcador 2-vinil piridina, pero por su baja solubilidad en agua [Lide 2006] se cambió por fluoresceína-o-metacrilato. La incorporación del marcador vinilimidazol se hizo utilizando una solución acuosa madre de concentración  $1,854 \cdot 10^{-4}$  M, mientras que en el caso de la fluoresceína-o-metacrilato, se utilizó una solución madre en vinilimidazol de concentración de  $2,922 \cdot 10^{-3}$  M.

Se llevaron a cabo varias polimerizaciones, todas ellas con la misma composición en la mezcla de reacción (Tabla 2), la 1ª y 2ª para comprobar la influencia del material en distintos moldes del mismo diámetro interior, la 3ª para comprobar la influencia en los mismos moldes pero con distintos diámetros, y la 4ª y 5ª polimerización de geles en distintos moldes y distintos diámetros para asegurar que la influencia del material en distintos moldes no es debida al posible oxígeno residual en la pared del molde.

### 2.4 LLENADO DE LOS TUBOS.

Como se ha mencionado previamente se llevaron a cabo varias polimerizaciones, la 1ª, 2ª y la 3ª el llenado de los tubos se llevó a cabo con el siguiente procedimiento:

El oxígeno presente en los tubos de polimerización se eliminó inyectando argón durante 2 minutos, desde el fondo del tubo.

El oxígeno presente en la mezcla de polimerización, se eliminó mediante sonicado durante 4 minutos. A continuación se burbujeó argón durante 5 (o 6) minutos, desde el fondo de la solución, Fig. 9. El sonicado ayuda además a la disolución del AIBN.

Una vez que la mezcla de polimerización estuvo libre de oxígeno, se distribuyó entre los distintos moldes, preparados para llevar a cabo el experimento. Para evitar que en el proceso de llenado de moldes, la mezcla incorporara aire, se llenaron cuidadosamente desde la parte inferior del tubo, con la ayuda de una pipeta Pasteur.

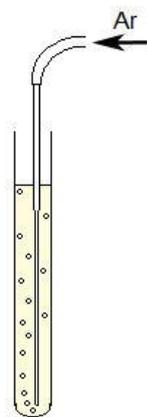


Fig. 9  
Burbujeo de  
argón en la  
mezcla.

A continuación, se cerraron con tapones de polipropileno y se introdujeron en un baño de agua termostatarizado a 70°C durante 24h., seguido de una postpolimerización a 40°C durante 24h.más.

Durante la polimerización se pudo observar que a los 90 minutos, las muestras en los moldes de vidrio, estaban prácticamente polimerizadas, presentando un color transparente.

En la 4ª y 5ª polimerizaciones se modificó el sistema de llenado de los tubos para realizar las tres operaciones (eliminación del oxígeno de los tubos, de la disolución y llenado de los tubos) de forma continua y aislar el sistema del oxígeno ambiente y de esta forma asegurar que la influencia del material en distintos moldes no es debida al posible oxígeno residual en la pared del molde. La explicación de este sistema de llenado está en el apartado 5.2 (Metodología del llenado de los tubos).

### **2.4.1 Desmoldeo de los hidrogeles.**

Una vez concluido el tiempo de reacción, los tubos fueron destapados, y los hidrogeles desmoldados empujando por uno de los extremos con ayuda de la presión del argón. En otros casos fue necesario romper o cortar el tubo en trozos más pequeños para facilitar el desmoldeo (VA y N).

Los geles desmoldados, visualmente no presentaban el mismo aspecto. Los polimerizados en molde de vidrio, eran todos muy transparentes, incoloros, y se ajustaban perfectamente al diámetro del molde. Los polimerizados en molde de nylon eran transparentes pero levemente amarillos, y no se ajustaban al diámetro del molde,

## PARTE EXPERIMENTAL.

---

dejando un pequeño canal a un lado de la pared, como se muestra en la Fig. 10. Su superficie era estriada, con las estrías ordenadas en forma longitudinal.

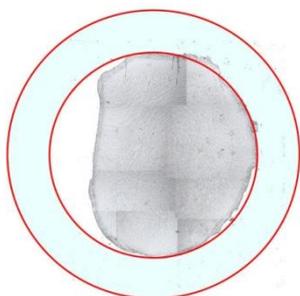


Fig. 10 Composición de imágenes de microscopia óptica a 50 aumentos, de un corte perpendicular, del hidrogel polimerizado en molde de nylon, que se ha rodeado de dos círculos del tamaño del molde

Los polimerizados en molde de teflón eran levemente opacos y algo amarillos; su superficie estaba cuarteada, tenía algunas burbujas. No se ajustan al diámetro del molde, (queda una cámara de aire entre el polímero y el molde) y dejan una punta en la superficie superior. Son quebradizos y arenosos. El gel polimerizado en molde de PVC es opaco, amarillento y si se ajusta al diámetro del molde, pero presenta al igual que en el teflón una punta en la superficie superior. La muestra en molde silicona no polimeriza.

Para comprobar que el problema de la polimerización en el molde de silicona, no se originara en una mala transferencia del calor, que impidiera la activación del AIBN iniciador, se hizo una reacción de polimerización usando un iniciador redox.

Para ello, una misma mezcla de reacción, se separó en dos porciones. A una, se le agregó AIBN como iniciador, y a la otra, el par redox formado por persulfato potásico  $K_2S_2O_8$ , y trietanol amina, se puso especial cuidado en la desoxigenación y se llevaron a polimerización tanto en moldes de silicona como en moldes de vidrio.

Las muestras en moldes de silicona no polimerizaron, ni en el sistema que requiere temperatura para generar el radical iniciador, ni en el que lo hace a temperatura ambiente a través de una reacción redox. Ambas muestras sí polimerizaron en molde de vidrio.

Otra de las causas probables de la no polimerización en molde de silicona es la alta permeabilidad al oxígeno que tiene la silicona, ya que el oxígeno es un inhibidor de la reacción de polimerización.

De acuerdo con los datos de la bibliografía que hemos incluido en la Tabla 1, podemos corroborar que la transferencia de calor de los moldes de silicona, es similar a la de los moldes de PVC, por lo tanto no es la causa de la no polimerización del VI en el molde de silicona y si en cambio es muy significativo el valor de permeabilidad al oxígeno en la silicona.

### 2.5 HINCHAMIENTO DE HIDROGELES.

Una vez desmoldados los hidrogeles, se cortaron en trozos cilíndricos, descartando aproximadamente 1 cm. de los dos extremos del hidrogel, que pudieron estar en contacto con aire o con los tapones.

Se seleccionaron varios trozos de cada uno de los moldes utilizados (especímenes), de una longitud media de 15 mm, los cuales que fueron identificados, medidos y pesados. De esta forma se obtuvieron los parámetros en el estado de relajación o referencia, (tal como salieron del molde) siendo  $m_r$  la masa del espécimen en estado de relajación y  $D_r$  su diámetro.

Para realizar las medidas de hinchamiento, las muestras fueron sumergidas en agua tipo I durante 30 días. Los primeros 10 días el agua se reemplazó diariamente, para facilitar el lavado de los geles. Así mismo, cada dos o tres días, las muestras fueron removidas, una a una, del agua; secada su superficie con un papel de filtro, y pesada para seguir la evolución de su hinchamiento. El peso constante se alcanzó alrededor de los 30 días.

Una vez alcanzado peso constante, éste se tomó como masa en el estado de máximo hinchamiento  $m_h$ , y se midió el diámetro de las muestras en ese estado  $D_h$ . A continuación, se pusieron a secar en la estufa de vacío a 70°C, hasta peso constante y se obtuvo la masa  $m_o$  y el diámetro  $D_o$  en estado seco (xerogel).

El grado de hinchamiento  $S$ , fue calculado en gramos de agua absorbida por gramos de gel seco, [Peppas 1986] y medido a temperatura ambiente.

$$S = \frac{m_h - m_o}{m_o} \quad (2)$$

## PARTE EXPERIMENTAL.

Otras muestras fueron liofilizadas, ya que en este proceso el disolvente, agua en este caso, puede ser removido de la muestra mediante sublimación, con una mínima distorsión de la estructura. De esta forma se puede estudiar la estructura interna de los hidrogeles mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), los parámetros de peso y diámetro de las muestras secadas por liofilización se distinguen con la simbología  $m_{oL}$  y  $D_{oL}$  respectivamente.

Las medidas de diámetros de las muestras, mencionadas anteriormente, fueron realizadas tanto con un calibre, como por tratamiento de imágenes tomadas con cámara fotográfica digital y utilizando el programa "ImageJ 1.34s". De cada muestra de hidrogel se han realizado un mínimo de tres fotos, intentando cambiar la posición del mismo. De cada una de las fotos se ha comprobado la calibración de las medidas, y se ha medido la distancia transversal del polímero siete veces para sacar la media. Todas las series de fotos se han hecho sobre papel milimetrado como fondo para apreciar las medidas, y tener la referencia para el programa.

El diagrama de trabajo seguido para la obtención de las medidas necesarias para la caracterización de los hidrogeles, y explicado en los párrafos anteriores, está indicado en la Fig. 11.

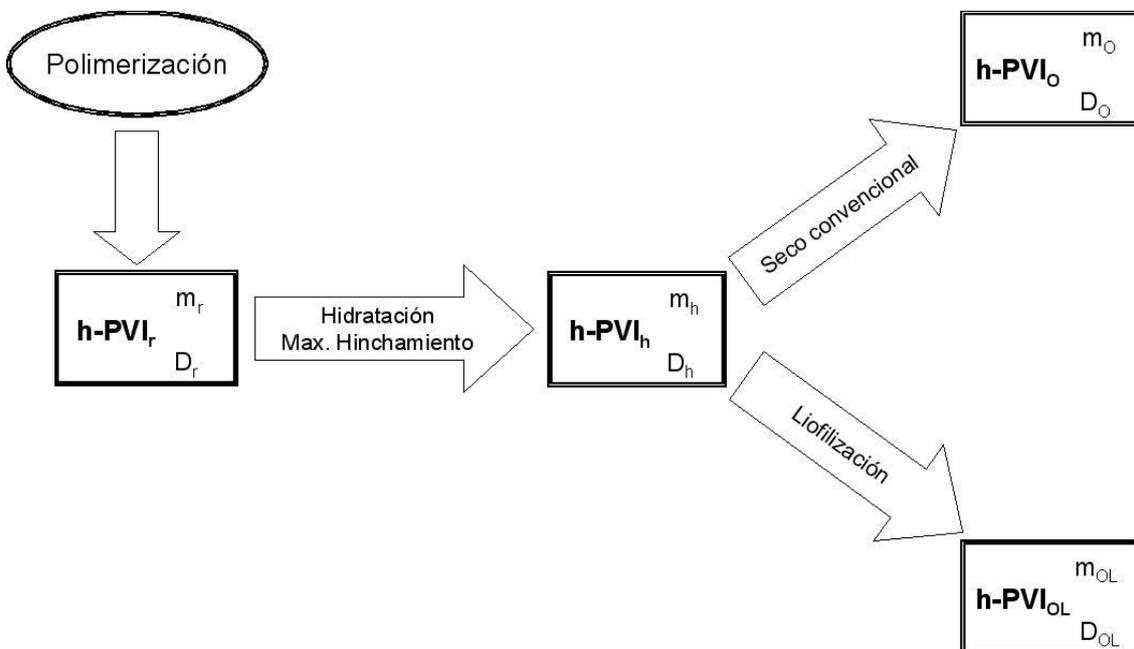


Fig. 11 Diagrama de trabajo, en el tratamiento de las muestras.

Donde:

h-PVI<sub>r</sub> es el hidrogel de PVI en el estado relajado o de referencia.

h-PVI<sub>h</sub> es el hidrogel de PVI de máximo hinchamiento.

h-PVI<sub>o</sub> es el hidrogel de PVI en el estado de xerogel, y

h-PVI<sub>oL</sub> es el hidrogel de PVI liofilizado.

### 2.6 DENSIDAD.

Las medidas de densidad del hidrogel se determinaron experimentalmente, a 25,3°C, con un picnómetro ajustado BLAUBRAND® con termómetro y capilar lateral (Fig. 12). Las muestras habían sido secadas en estufa y a vacío. Es decir, se determinó la densidad de los xerogeles.

Como disolvente se utilizó acetona 99,9% (calidad HPLC) de Aldrich, tratada, con tamiz molecular de 4 Å, en perlas de malla 4-8, de la misma casa Aldrich para desecarla. Se utilizó la misma cantidad de xerogel de cada uno de los moldes, para uniformizar las medidas.

Para realizar las medidas, tanto el picnómetro como el disolvente se mantienen a la temperatura de medida utilizando un baño termostarizado. Las pesadas se realizan en una balanza Metler AJ50.

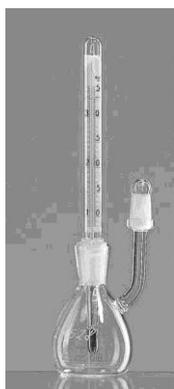


Fig. 12 Picnómetro ajustado BLAUBRAND®.

#### 2.6.1 Protocolo de medición de la densidad del polímero.

Se determina el peso del picnómetro vacío ( $m_1$ ).

## PARTE EXPERIMENTAL.

---

Se llena el picnómetro con acetona de densidad conocida ( $\rho_1 = 0.790 \pm 0,001$ ), y se determina el peso del picnómetro y el líquido ( $m_4$ ), (comprobamos la densidad de la acetona utilizada)

En un pesa sustancias cerrado, se pesa un trocito del gel seco ( $m_p$ ). La suma de  $m_p$  y  $m_1$  da ( $m_2$ ).

Se introduce la muestra en el picnómetro, se llena con acetona y se pesa ( $m_3$ ).

La densidad del polímero se determina como:  $\rho_2 = m_p/V_p$ , donde:

La masa del polímero será:  $m_p = m_2 - m_1$ ,

y su volumen, el del líquido que desaloja:  $V_p = (m_4 - m_3 + m_2 - m_1)/\rho_1$ .

Masa de la disolución:  $m_d = m_4 - m_1$ .

Densidad del líquido:  $\rho_1 = m_d/\text{volumen del picnómetro}$ .

### 2.7 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL (DSC).

El análisis térmico, para el cálculo de la  $T_g$ , se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido, con un calorímetro DSC 822<sup>e</sup> Mettler Toledo con software STAR<sup>e</sup>.

#### 2.7.1 $T_g$ de los hidrogeles entrecruzados.

Para el estudio térmico de la  $T_g$  entre la superficie y el interior de las pastillas de hidrogel, se utilizó muestra seca convencional. Para evitar los inconvenientes de los cortes en la muestra seca, se partió de muestras en su máximo grado de hinchamiento, se cortaron los cilindros de h-PVI en láminas finas y se separó de estas el centro, mediante un sacabocados de 3mm de diámetro. De esta forma obtenemos pastillas de 3mm de diámetro, donde se concentra todo el h-PVI interior, y un anillo de aproximadamente 0,5 mm de espesor que contiene la zona exterior del h-PVI. Una vez separadas las zonas exterior e interior de los hidrogeles, estas se han triturado en el estado de máximo hinchamiento ( $h\text{-PVI}_h$ ), para después secarlas de forma convencional y obtener de esta forma el xerogel en polvo. Una vez secas las muestras, se han vuelto a triturar, hasta obtener un polvo fino.

De este polvo del xerogel cogemos una cantidad de  $8,5 \pm 1\text{mg}$ , pesados (electrobalanza Mettler Toledo AG285) en una cazueleta de aluminio de  $40\mu\text{L}$  con pin, para la medida de la  $T_g$ , bajo una atmósfera de nitrógeno (flujo de  $\text{N}_2$  de  $50\text{ mL}/\text{min}$ ). De cada muestra efectuamos dos barridos, cada uno de ellos realizados a una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  desde el intervalo de  $90$  hasta  $260^\circ\text{C}$ , y una rampa de bajada llevada a cabo a  $-40^\circ\text{C}/\text{min}$ . La pérdida de peso a temperaturas de  $300^\circ\text{C}$ , se encuentra por debajo del  $4\%$  [Piérola 2007a] de esta forma usando estos ciclos aseguramos que la medida de la  $T_g$  la llevamos a cabo por debajo de la temperatura de inestabilidad térmica del xerogel de PVI. Para las medidas sólo consideramos el segundo barrido.

### 2.7.2 $T_g$ de los polímeros lineales.

Para el estudio térmico de los polímeros lineales de PVI se utiliza el mismo equipo, materiales y procedimiento que los empleados para los hidrogeles entrecruzados, pero se parte directamente de  $8,0 \pm 0,7\text{mg}$  del hidrogel seco.

## 2.8 CROMATOGRAFIA (GPC).

El equipo utilizado para la cromatografía es un sistema modular Agilent 1100 Series formado por una cabina de disolvente, un desgasificador de vacío (Degasser G1322A), Bomba (QuatPump G1311A), una plataforma de inyector manual (Man.Inj G1328A) con un inyector Rheodyne de  $20\ \mu\text{L}$ , un horno/compartimento de columna, y como detector un modulo Waters 2414 Refractive Index Detector, con el programa informático Empower GPC Software (Waters).

Como columna se utilizó la siguiente combinación: Filtro precolumna (Ultrahydrogel Guard Column WAT011565) y dos columnas de la casa Waters una Ultrahydrogel 500 (WAT011530) y la otra Ultrahydrogel 250 (WAT011525).

El Solvente utilizado es el mismo que utiliza E. Long y colaboradores [2012] 54/23/23 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{HAc}$ ) (v/v/v %) con  $0,1\text{M NaNO}_3$ .

La preparación de los estándares se lleva a cabo según las especificaciones de las casas comerciales: disolución de  $1\text{ g}/\text{L}$  ó  $0,5\text{ g}/\text{L}$  según el peso molecular del estándar, mientras que la disolución de las muestras de l-PVI es de  $2\text{ g}/\text{L}$ . Tanto los estándares como las muestras se disuelven durante 24 horas y se clarifican mediante un filtro de nylon de  $0,2\ \mu\text{m}$  (Titan filtration Systems) antes de inyectarlas en el cromatógrafo.

## PARTE EXPERIMENTAL.

Los cromatogramas se han obtenido a 30 °C (detector a 31 °C) con un flujo de 0,8 mL/min, un volumen de muestra de 20 µL y la sensibilidad del detector a 1024.

### 2.9 VISCOSIMETRÍA.

Para las medidas de viscosimetría se utilizaron viscosímetros capilar tipo Ubbelohde conectados a un equipo automatizado Lauda VB2 para bombeo y medida del tiempo de caída del disolvente y disolución, y sumergido en un baño termostático (Lauda CD15) controlado por un recirculador de agua (Lauda CS) y un enfriador de flujo (Lauda DLK15), sistema con capacidad de regular la temperatura en  $\pm 0,01$  °C.

Para realizar las medidas de viscosimetría se pesó en un matraz aforado una cantidad de polímero para preparar 10 mL de una disolución madre con una concentración alrededor del 1%. 24 horas antes de la medida, el l-PVI pesado se disuelve en 5-6 mL de disolvente filtrado a través de un filtro de PTFE con un poro de 0,2 µm de diámetro (Titan filtration Systems). Transcurridas 24 horas de la disolución, se enrasa el matraz a la temperatura de medida de la viscosidad, se seca y se pesa para conocer el peso de la disolución. Esta disolución madre (concentración ~1%) se filtra mediante un filtro de nylon de 0,2 µm (Titan filtration Systems) y con micropipeta (Gilson Mod. Pipetman) se coge un volumen de 9 mL que se introduce en el viscosímetro, se deja termostatar y se determina su tiempo de caída, repitiendo el proceso varias veces para comprobar que se obtiene un valor reproducible.

Viscosímetro	Capilar no.	T (°C)	A (cm <sup>2</sup> s <sup>2</sup> )*	B (cm <sup>2</sup> )*	Diam interno (mm)
53110	I	30	9,827x10 <sup>-5</sup>	3,548x10 <sup>-2</sup>	0,58
53013	Ic	30	3,07 x 10 <sup>-4</sup>	2,800x10 <sup>-2</sup>	0,84

Tabla 3 Constantes de calibrado de los viscosímetros Schott Ubbelohde (DIN) utilizados en las medidas.  $*\eta/\rho = At - B/t$ .

Se preparan disoluciones sucesivas por adición en el viscosímetro de volúmenes conocidos del disolvente puro, determinándose el tiempo de caída de cada una de ellas.

### 2.10 MICROSCOPIA ÓPTICA.

Para la observación adecuada de la morfología de la superficie del hidrogel, las muestras tienen que tener una preparación apropiada, ya que si no la información morfológica que obtendremos puede conducir a engaños y producir una interpretación equivocada.

El PVI entrecruzado, exhibe un amplio rango de propiedades físicas, según el estado de hinchamiento en el cual se encuentre. Por ejemplo, tiene propiedades rígidas y duras en estado seco, y flexibles y frágiles en estado hidratado. La transparencia de la muestra también varía según sea el estado en el que esté. Cuando nos encontramos con el PVI en el estado de referencia tenemos propiedades intermedias entre el xerogel y el hinchado. De esta forma, la técnica utilizada para la observación morfológica del PVI dependerá del estado de hinchamiento en el cual nos encontremos.

Las propiedades físicas del PVI hidratado y en el estado de referencia, hacen que se pueda utilizar técnicas similares a las utilizadas para el estudio morfológico de material biológico, es decir técnicas de histología. Así empleamos un micrótopo con el fin de obtener rodajas finas de material con un grosor entre 1 y 10  $\mu\text{m}$  que permite la observación mediante microscopía óptica por la transmisión de luz a través de la muestra. Estas mismas preparaciones son adecuadas para su utilización con microscopía de fluorescencia.

Las propiedades físicas del PVI seco hacen que el estudio morfológico sea más adecuado llevarlo a cabo mediante técnicas de microscopía de barrido de electrones. (SEM en sus siglas inglesas Scanning Electrón Microscopy).

#### 2.10.1 Preparación de las muestras para microscopía óptica.

Las muestras obtenidas en forma de finos filmes o películas, se colocan entre un porta objetos y un cubre objetos, con el fin de llevar a cabo su observación a través del microscopio.

##### 2.10.1.1 Corte de la muestra.

Para realizar los cortes usamos un micrótopo de congelación o criostato, marca Leica CM1850, que mantenemos a  $-21^{\circ}\text{C}$ . Así pues los cortes los hacemos a una temperatura de  $-21^{\circ}\text{C}$ .

## PARTE EXPERIMENTAL.

---

Cortamos una muestra cilíndrica de PVI de un tamaño apropiado, que hemos de incluir en un material, que no la afecte morfológicamente, y que sirva de sujeción de la muestra para facilitar el corte del PVI en rodajas finas.

Se pone un poco de compound (medio de montaje) sobre una platina porta-muestras, que se encuentra a temperatura ambiente, para que forme una base donde se pondrá el trozo cortado de la muestra encima, se introduce dentro de la cámara criostática, se pone el trozo cortado con la orientación adecuada para el corte y se cubre totalmente con un poco más de compound. Todo el conjunto se cubre con un extractor de calor estacionario y al cabo de, aproximadamente, 30 segundos, la muestra queda completamente congelada.

Después insertamos la platina con la muestra congelada en el cabezal porta-muestras donde la cortamos a 5 micras. Los cortes los recogemos en un portaobjetos. En la Fig. 13 se puede ver la recogida de un corte de h-PVI<sub>r</sub> en un portaobjeto.



Fig. 13 recogida de un corte de h-PVI<sub>r</sub> en un portaobjeto.

### 2.10.1.2 Preparación de los portas:

Antes de recoger las muestras del micrótopo, a los portas se les da un tratamiento que facilita la adhesión del corte con el vidrio, en este caso, tienen una capa de tratamiento de poli-L-lisina (solución al 10% en agua), y su secado durante una noche en estufa a 60 °C.

A medida que se fue avanzando en este estudio, el tratamiento de los portas con poli-L-lisina, se suprimió por no ser necesario ya que los cortes de hidrogel se adhieren bien en la superficie del porta.

### 2.10.1.3 Montaje de los portas:

Para facilitar la observación de la morfología del hidrogel, y evitar dañar los cortes durante su almacenamiento, manipulación, y observación, las preparaciones se protegen con una lamina de vidrio denominada cubre objetos, quedando la muestra entre el vidrio del porta y el del cubre, a modo de sándwich. Para evitar que los cubres se muevan, estos se fijan al porta utilizando lo que se llama un medio de montaje. Normalmente los portas se montan utilizando un medio de montaje que tiene un índice de refracción parecido al vidrio de los portas. Los medios acuosos probados, como el glicerol-PBS, hinchan la muestra, de una forma muy rápida debido al pequeño espesor que tiene (5  $\mu\text{m}$ ), llegando incluso a disgregar parte de la misma. Por el contrario los medios de montaje no acuosos, como el bálsamo de Canadá “encogen” la muestra, como se puede observar en la Fig. 14 es una fotografía de fluorescencia realizada a 50 aumentos, de un corte de una muestra polimerizada en un molde de teflón en su estado de referencia. La reducción del tamaño de la muestra es tal, que en una sola fotografía cabe una imagen panorámica del corte. La barra de referencia inferior de 500 $\mu\text{m}$  evidencia la reducción del tamaño.



Fig. 14 Muestra de h-PVI<sub>r</sub> montada con bálsamo de Canadá. (MO-50x).

Debido a esta dificultad no se ha utilizado ningún medio de montaje. Los portas se han montado pegando los bordes del cubre con el porta mediante dos capas de adhesivo de cianoacrilato, para poder utilizar los objetivos de mayor aumento, que son los que necesitan aceite de inmersión, aparte de retrasar la degradación de los cortes, tal y como se indica en la Fig. 15.

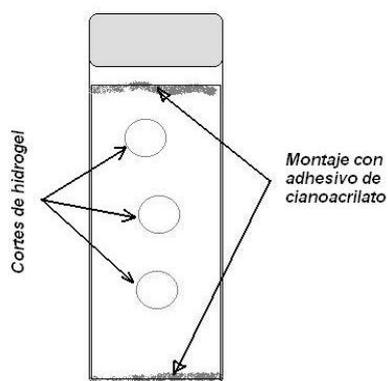


Fig. 15 Montaje de los cubreobjetos sobre los portaobjetos.

Este sistema tiene el inconveniente de que las muestras no están inmersas en un fluido con un índice de refracción similar al vidrio, pero la obtención de las imágenes a mayor aumento ha sido buena, ya que los cortes del hidrogel, PVI, se adhieren tanto al vidrio de los porta como al de los cubres.

### *2.10.2 Observación de las muestras mediante microscopio óptico.*

Una vez preparados los portas, estos se observaron mediante un microscopio vertical Zeiss Axiophot marca Carl Zeiss (D-7082), provisto de cámara digital AxioCam HRc y software Zeiss AxioVision.

Se tomaron fotografías de la zona superficial y del interior de los cortes, y también se hizo un barrido fotográfico del corte para realizar un montaje de la visión panorámica y completa del mismo.

## **2.11 MICROSCOPIA DE BARRIDO DE ELECTRONES.**

Las muestras hinchadas que fueron liofilizadas (h-PVI<sub>OL</sub>) se montaron en las pletinas de aluminio y fueron metalizadas con oro-paladio con un metalizador POLARON SEM COATING SYSTEM. Las muestras fueron estudiadas con un microscopio (DSM 950). La superficie y el interior de las muestras se escanearon con un potencial de aceleración entre 5 y 15 kV. Se obtuvieron de esta forma imágenes panorámicas de todas las muestras analizadas, para la observación del corte perpendicular a la superficie del tubo, e imágenes, a distintos aumentos, de la zona interior y superficial de las muestras.

### 2.12 ANÁLISIS DE IMAGEN.

El análisis de imagen fue realizado mediante el programa ImageJ.

Después de cada uno de los tratamientos a los que se someten los hidrogeles para el cálculo del hinchamiento (estado de referencia, máximo hinchamiento y xerogel), se lleva a cabo un estudio fotogramétrico (Photogrammetry) bajo fotografía digital. La cámara (Nikon 50 con control remoto) se sujeta con un soporte a distancia de 10 cm de entre las muestras y el objetivo de la cámara y con el uso de zoom de aproximación ajustamos la imagen (Fig. 18). Las imágenes se llevan a cabo colocando las muestras sobre papel milimetrado (Exaktor nº302), que sirve de escala conocida para calibrar el programa ImageJ software con el que se hacen las medidas y para comparar de forma visual las muestras entre sí (forma, color,..). De cada muestra se hacen dos fotografías, cambiándolas de posición aproximadamente 90 grados para obtener imágenes del grosor mediante dos perfiles (una vista frontal y otra lateral).

Para la medida de la longitud, se han empleado las fotografías identificadas por la cámara con un número par. Como la mayoría de muestras que en el estado de referencia y seco se han doblado, se ha medido el perímetro superior de la muestra y luego el inferior, para sacar la media de los dos.

Para la medida de los diámetros realizamos las medidas de forma perpendicular a la superficie del área lateral de la muestra, empezamos descartando unos 2-3 milímetros del borde, y vamos barriendo toda la longitud de la muestra separando las medidas cada 1 o 2 milímetros usando el papel milimetrado de fondo como guía hasta obtener 10-15 medidas de toda la muestra. Con este sistema podemos medir las muestras evitando la posible deformación que se pueda ocasionar con el calibre.

Para la determinación de la porosidad, el brillo y el contraste de cada una de las fotografías, fue ajustado cuidadosamente al mismo nivel, porque la medida de los poros por el programa de análisis de imagen está basada sobre la escala de grises de la imagen.



---

**3 INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL  
MOLDE EN LOS GELES DE  
POLIVINILIMIDAZOL  
EN TUBOS DE 4 MM DE DIÁMETRO.**

## **INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).**

---

*“Hence, it is unlikely that the observed shape dependence is due to the materials of the molds used in preparing gels.”*

S. Hirotsu 1992

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

En esta primera parte del trabajo se estudia si efectivamente como dice Hirotsu [1992], el material del molde no influye en la polimerización de los hidrogeles. Para ello partimos del h-PVI estudiado por Ines Piérola y colaboradores, en la concentración que denominan  $C_T$  40(2) [Pierola 1998], y como moldes usamos tubos que tienen el diámetro interno de 4 mm y externo de 6 mm.

### 3.1 TAMAÑO DE LOS HIDROGELES

Las mediciones de los diámetros (D) las muestras se han llevado a cabo por dos procedimientos: el primero mediante calibre, y el segundo mediante tratamiento de imágenes.

Las medidas tomadas mediante calibre se hicieron nada más llevar al hidrogel al estado que nos interesaba. Así por ejemplo las medidas de  $D_r$  se tomaron nada más sacar los hidrogeles de los moldes. En algunos estados ( $D_r$ ,  $D_h$ ) el gel es blando, deformable, y la medida con calibre debe ser muy cuidadosa para evitar errores.

El segundo procedimiento, es un sistema que se ha puesto a punto paralelamente para llevar a cabo las mismas medidas anteriores, pero intentando minimizar los errores que pueden ocurrir por el ajuste del calibre a la superficie blanda. Para distinguirlas de las anteriores, se han designado con una “F” final, que hace referencia a que han sido determinados por medio de fotografía y tratamiento de imágenes. De esta forma,  $D_{oF}$  es el diámetro del xerogel medido por fotografía.

#### 3.1.1 Diámetro de los hidrogeles.

		Diámetros (mm)					
Muestra\Molde		VA	VB	VS	N	T	PVC
$\bar{D}_r$ (mm)		<b>3,91</b>	<b>4,11</b>	<b>3,95</b>	<b>3,76</b>	<b>3,77</b>	<b>3,71</b>
sd		0,09	0,10	0,17	0,06	0,11	0,15
$\bar{D}_h$ (mm)		<b>5,26</b>	<b>5,13</b>	<b>4,91</b>	<b>4,85</b>	<b>4,19</b>	<b>3,97</b>
sd		0,07	0,19	0,26	0,30	0,04	0,04
$\bar{D}_o$ (mm)		<b>2,78</b>	<b>2,77</b>	<b>2,73</b>	<b>2,48</b>	<b>2,06</b>	<b>1,93</b>
sd		0,09	0,06	0,08	0,09	0,16	0,05

Tabla 4 Valores de los distintos diámetros (mm) de los hidrogeles medidos por calibre.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

El valor medio del diámetro de los hidrogeles en su estado de referencia está indicado en la Tabla 4. En esta tabla se observan las modificaciones que sufren los geles, con respecto al diámetro del molde, como consecuencia del entrecruzamiento. Es de destacar la variación ( $\Delta D_r$ ) del diámetro del hidrogel en el estado de referencia, respecto al diámetro original del tubo (4 mm), el cual se contrae cuando se utiliza un molde de PVC y se dilata cuando se emplea uno de VB, ver Tabla 5.

Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$\Delta D_r$ (%)	-2,29	2,71	-1,25	-6,04	-5,83	-7,29

Tabla 5 Variación del diámetro después de la polimerización.

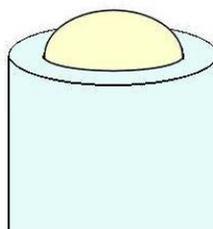


Fig. 16 Dilatación del h-PVI<sub>r</sub> en molde de VB.

Los diámetros de los hidrogeles en su estado de máximo hinchamiento son los que se recogen en la Tabla 4, en esta tabla se vuelve a observar el efecto que ha tenido el molde en el hidrogel. Se puede notar que hay una diferencia de hinchamiento que sugiere una diferencia de estructura.

Los valores de los diámetros de los hidrogeles en estado seco, también están recogidos en la Tabla 4, donde se vuelve a observar el efecto que ha tenido el molde en el hidrogel y las modificaciones que ha sufrido el hidrogel en el entrecruzamiento.

El resumen de lo obtenido en estas tablas, se muestra en la Fig. 17.

En los distintos estados por los que se somete al hidrogel, es en el estado de referencia en el que las diferencias entre los distintos hidrogeles es menor, 0,40 mm, entre el h-PVI<sub>r</sub> que se obtiene en los moldes de VB y el que se obtiene en los de PVC. En cambio la mayor diferencia se obtiene cuando los hidrogeles se someten a su máximo hinchamiento cuya diferencia es de 1,29 mm entre el h-PVI de mayor

hinchamiento, el polimerizado en VA y el menor que corresponde al polimerizado en PVC.

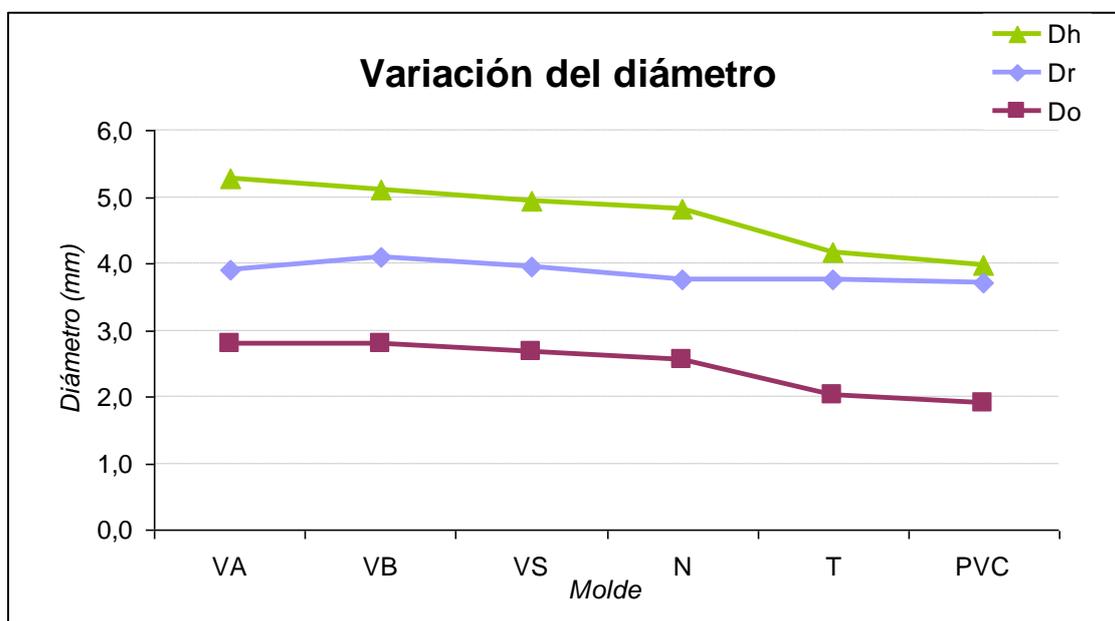


Fig. 17 Variación de los diámetros ( $D_r$ ,  $D_h$ ,  $D_o$ ) del h-PVI según el molde empleado en su polimerización.

### 3.1.2 Comparación entre métodos para determinar diámetros.

El segundo procedimiento que hemos llevado a cabo para medir los diámetros de las muestras de hidrogel, ha sido mediante tratamiento de imágenes, de fotos realizadas a las muestras en los estados en los cuales nos interesaba ( $D_{rF}$ ,  $D_{oF}$  y  $D_{hF}$ ), a cuya simbología se ha añadido una F al final para distinguir las medidas realizadas mediante fotos de las realizadas mediante calibre. De este modo se intenta minimizar el error que se produce en la muestra por la aplicación del calibre a su superficie blanda. Para ello hemos utilizado el montaje mostrado en la Fig. 18, con el cual hemos obtenido las fotografías. Para realizar las medidas de los hidrogeles se ha utilizado el programa “ImageJ 1.34s”, Todas las series de fotografías se han hecho sobre papel milimetrado como fondo para apreciar las medidas, y tener la referencia que necesita el programa.

Como se ha indicado anteriormente, de cada muestra de hidrogel se han realizado varias fotografías, cambiando la posición de la muestra, de cada una de las fotografías se ha comprobado la calibración de la medida, y se ha realizado la medida.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

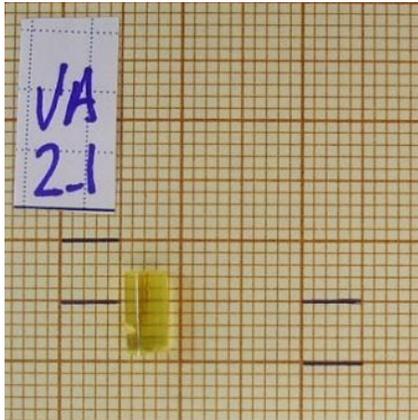
---



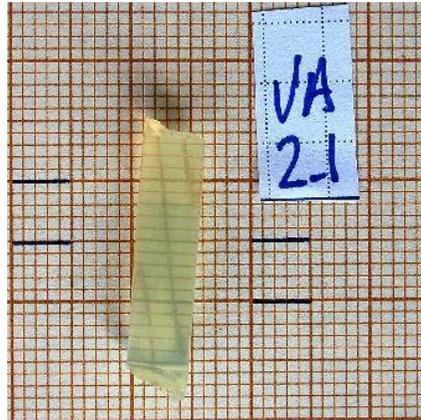
Fig. 18 Montaje para realizar las fotografías a los hidrogeles.

Una imagen de estas medidas, para cada uno de los moldes, así como para los diferentes estados, incluso en una muestra liofilizada, se puede observar en la Fig. 19.

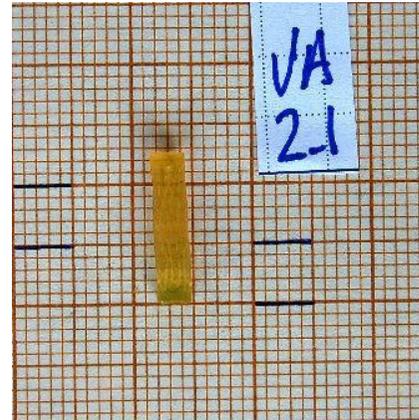
# INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).



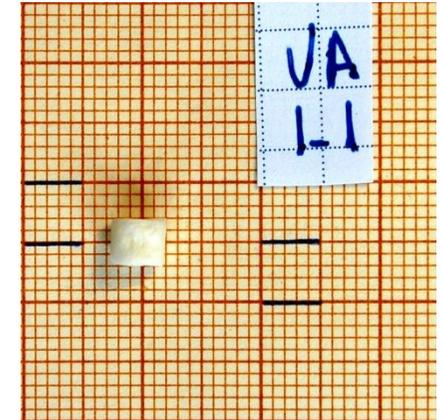
VA-Dr



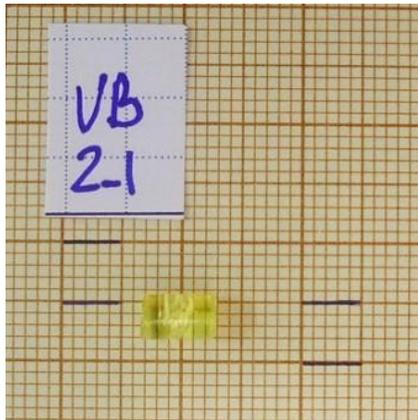
VA-Dh



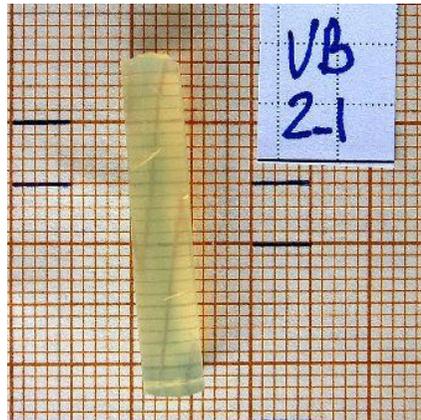
VA-Do



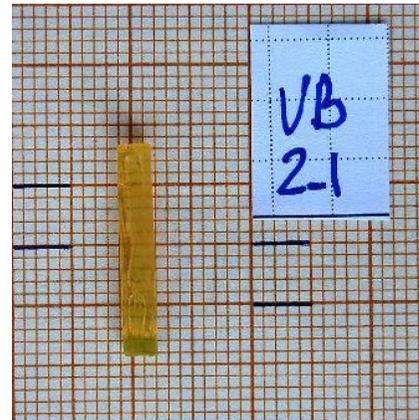
VA-DI



VB-Dr



VB-Dh

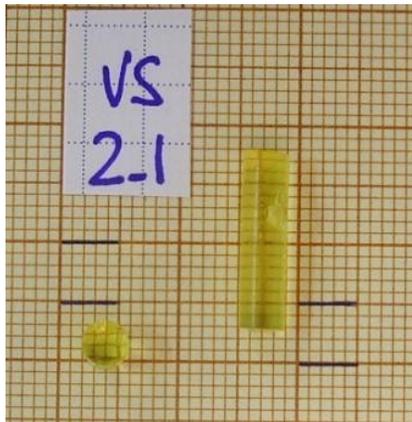


VB-Do

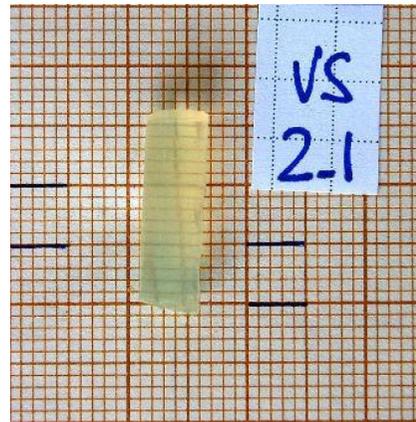


VB-DI

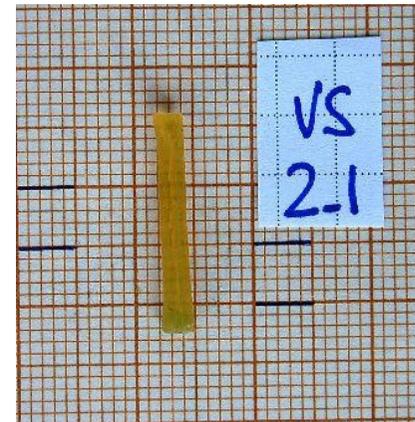
# INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).



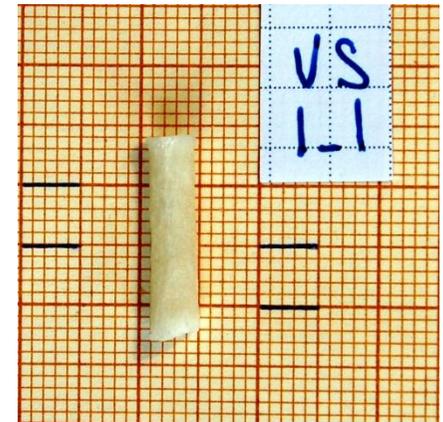
VS-Dr



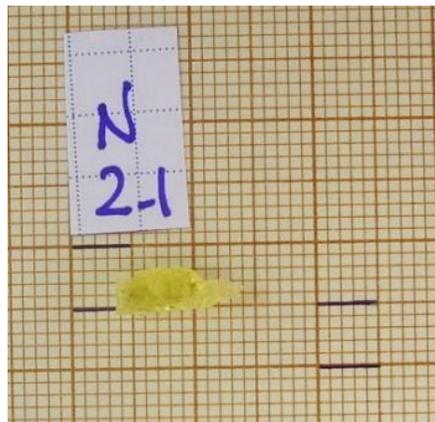
VS-Dh



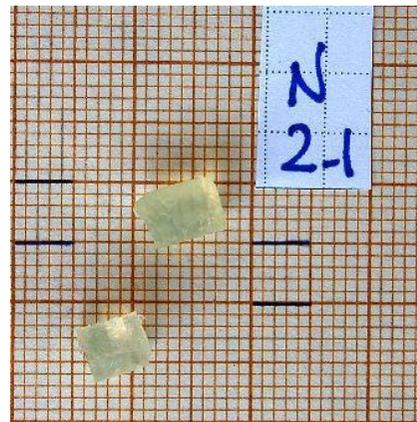
VS-Do



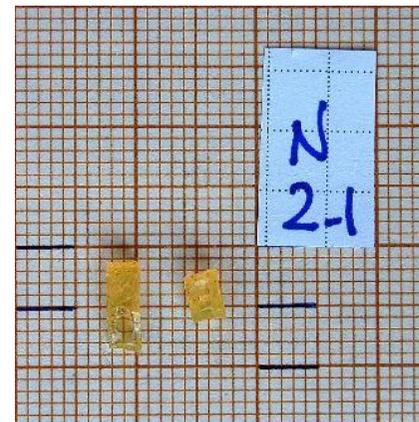
VS-DI



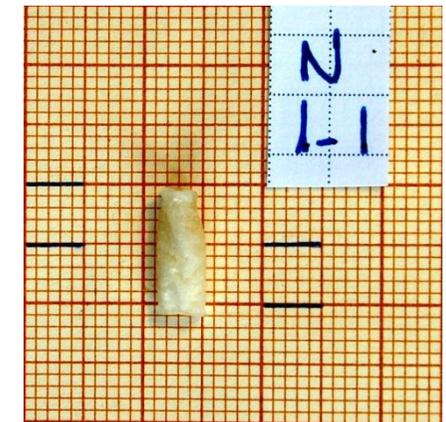
N-Dr



N-Dh



N-Do



N-DI

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

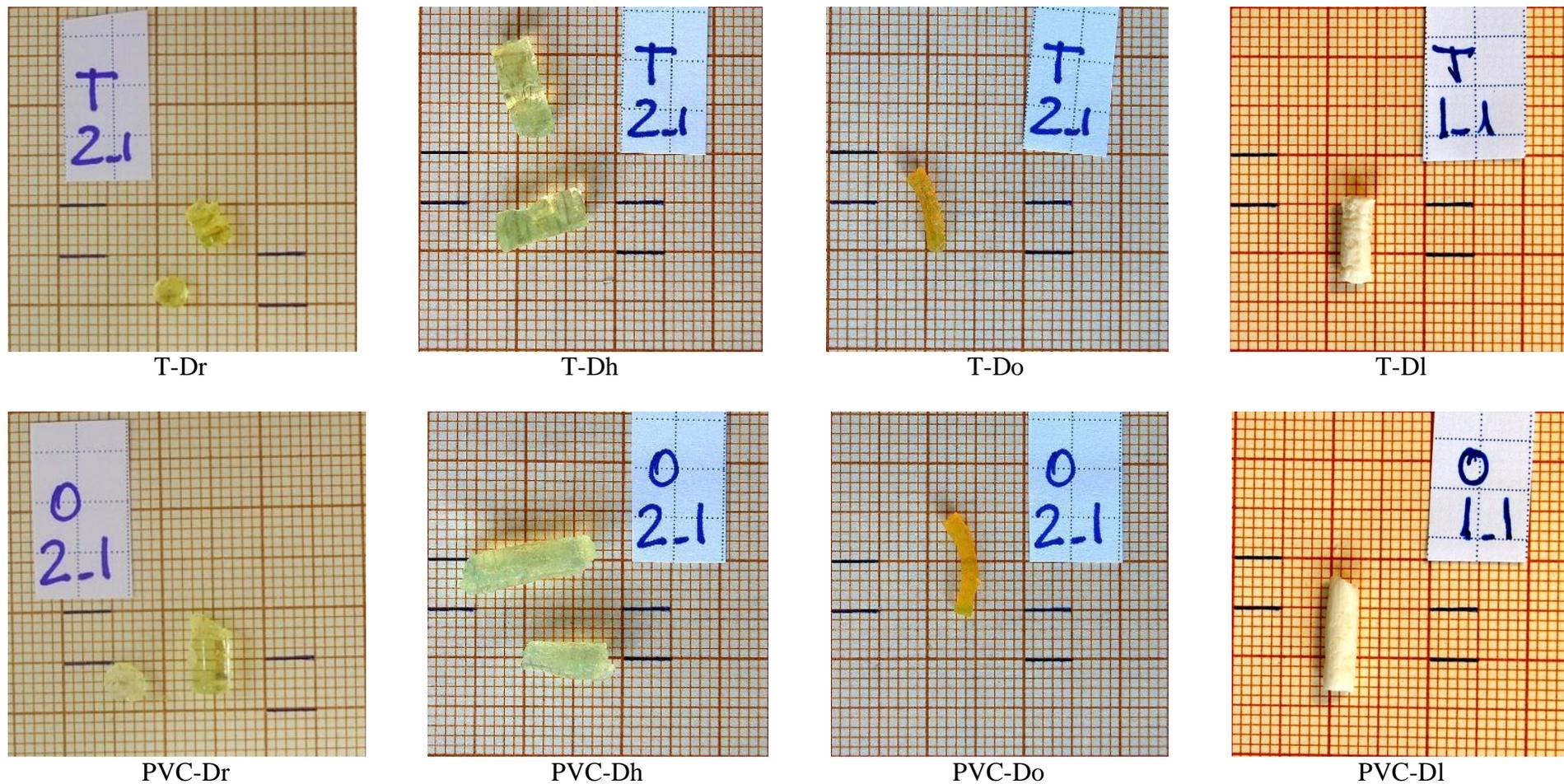


Fig. 19 Imágenes obtenidas por fotografía para determinación de las dimensiones (diámetros) de las muestras de h-PVI polimerizadas en diferentes moldes de 4 mm de diámetro interior. En estas imágenes se pueden comparar visualmente los distintos diámetros ya que son recortes de 3,5 x 3,5 cm.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

### 3.1.2.1 Medidas del diámetro del hidrogel en su estado de máximo hinchamiento por tratamiento de imágenes:

Los valores obtenidos con tratamiento de imágenes en las muestras de hidrogel en su estado de máximo hinchamiento se recogen en la Tabla 6. Comparando estos valores con los valores obtenidos mediante calibre (Tabla 4) se puede comprobar que los valores obtenidos mediante tratamiento fotográfico, están dentro del intervalo de confianza de las medidas obtenidas mediante calibre (excepto las medidas del hidrogel polimerizado en el molde de teflón, como puede verse en la Fig. 20).

		<b>D<sub>hF</sub> (mm)</b>					
Muestra\Molde		<b>VA</b>	<b>VB</b>	<b>VS</b>	<b>N</b>	<b>T</b>	<b>PVC</b>
$\bar{D}_{hF}$ (mm)		<b>5,30</b>	<b>5,03</b>	<b>5,14</b>	<b>4,66</b>	<b>4,09</b>	<b>3,99</b>
sd		0,07	0,07	0,04	0,21	0,07	0,13

Tabla 6 Valores del diámetro del hidrogel polimerizado en los moldes de diámetro interior de 4 mm en su estado de máximo hinchamiento obtenidos mediante tratamiento fotográfico.

Es de destacar que las medidas obtenidas mediante calibre pertenecen a distintas muestras de un mismo tipo de molde, mientras que, en esta comparación, las obtenidas por tratamiento fotográfico están hechas sobre una misma muestra barriendo diferentes posiciones.

En la figura Fig. 20 se puede comparar los valores del diámetro del hidrogel en su estado de máximo hinchamiento obtenidos mediante los dos métodos.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

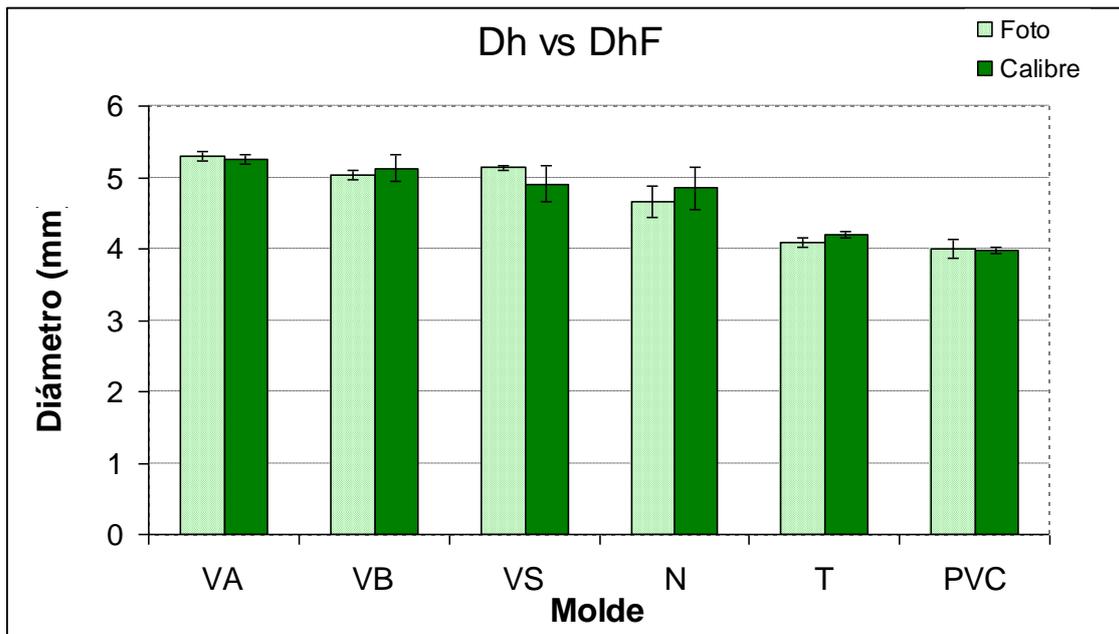


Fig. 20 Comparación de los valores del Diámetro del hidrogel en su estado de máximo hinchamiento obtenidos mediante los dos métodos.

### 3.1.2.2 Medidas del diámetro del xerogel por tratamiento de imágenes:

Realizando el mismo tipo de medidas a los xerogeles, obtenemos los valores que se pueden observar en la Tabla 7. Estos valores tienen una menor coincidencia que los obtenidos cuando el hidrogel está en su estado de máximo hinchamiento, debido a que en estado de xerogel, la muestra presenta discontinuidades de forma en su superficie que son más difícilmente medibles por calibre, mientras que pueden ser tenidas en cuenta con la medición con el método fotográfico. La Fig. 21 indica esta observación.

		$D_{OF}$ (mm)					
Muestra\Molde		VA	VB	VS	N	T	PVC
	$\bar{D}_{OF}$ (mm)	<b>2,91</b>	<b>2,89</b>	<b>2,52</b>	<b>2,85</b>	<b>1,94</b>	<b>1,84</b>
	sd	0,07	0,08	0,13	0,05	0,08	0,14

Tabla 7 Valores del Diámetro del hidrogel en su estado seco obtenidos mediante tratamiento fotográfico.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

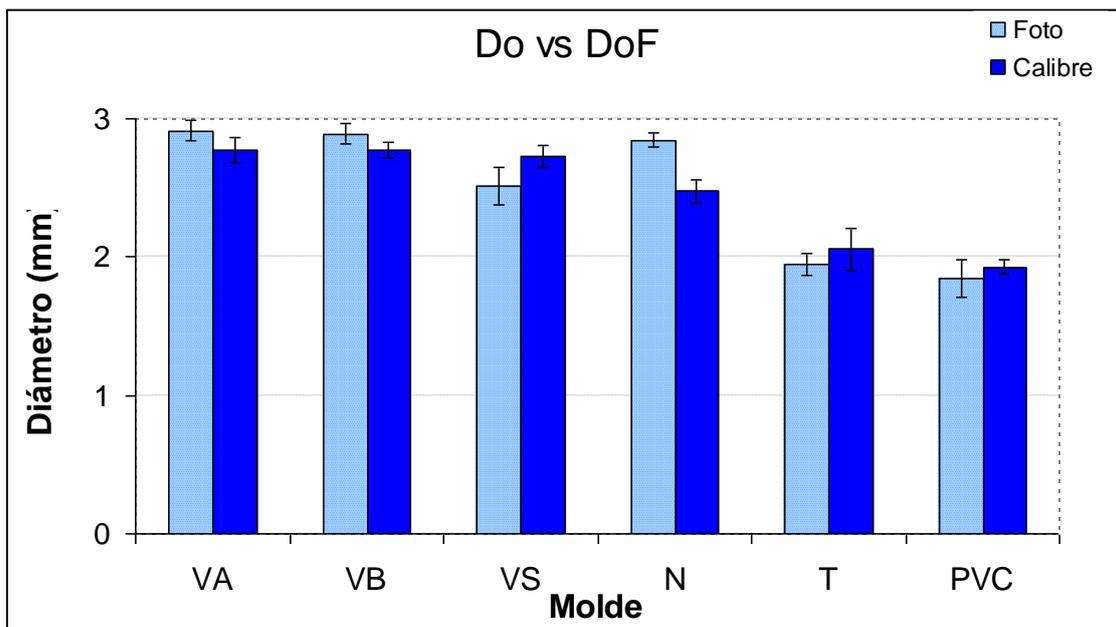


Fig. 21 Comparación de los valores del Diámetro del hidrogel en su estado seco obtenidos mediante los dos métodos.

### 3.1.3 Diámetro de los hidrogeles en su estado liofilizado.

Aunque la medida del diámetro seco por liofilización, en principio, no es útil para la caracterización del hidrogel, sí es una medida indicativa para el estudio de su estado morfológico, ya que el secado de los hidrogeles mediante liofilización está considerado como la forma adecuada de mantener, en estado seco, la estructura y dimensiones del estado de máximo hinchamiento. En la Tabla 8 se muestran los datos de estas medidas, obtenidos mediante los dos procedimientos, por calibre y por imágenes. De los datos de la tabla se puede apreciar que los obtenidos por fotografía son levemente menores, para casi todos los moldes, a los obtenidos por calibre posiblemente por la misma razón expuesta para la medida de los diámetros en el estado seco en lo referente a las irregularidades superficiales. Por otra parte las dimensiones obtenidas por imágenes se realizan promediando un mayor número de medidas con lo cual se ajustan mejor al valor real.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

<b>D<sub>OL</sub></b>						
Muestra\Molde	<b>VA</b>	<b>VB</b>	<b>VS</b>	<b>N</b>	<b>T</b>	<b>PVC</b>
<b>D<sub>OL</sub> (mm)</b>	4,30	4,30	3,55	4,45	3,50	2,85
<b>D<sub>OLF</sub> (mm)</b>	4,08	4,05	3,81	4,00	3,15	3,18
<b><math>\bar{D}_{OL}</math> (mm)</b>	<b>4,19</b>	<b>4,18</b>	<b>3,68</b>	<b>4,23</b>	<b>3,33</b>	<b>3,02</b>

Tabla 8 Valores del Diámetro del hidrogel (4/6) en su estado liofilizado medido por calibre D<sub>OL</sub> y por tratamiento de imágenes D<sub>OLF</sub>.

La conservación de la estructura y dimensiones en las muestra liofilizadas no presentan estrictamente el comportamiento esperado, porque si comparamos los diámetros del xerogel liofilizado con respecto a las medidas obtenidas del hidrogel en su estado de máximo hinchamiento (ver Tabla 4), se ven variaciones como puede observarse en la Fig. 22, en la que se utiliza la media de los valores de los diámetros del hidrogel en su estado liofilizado medido por calibre y por tratamiento de imágenes vs diámetro del hidrogel en su estado de máximo hinchamiento.

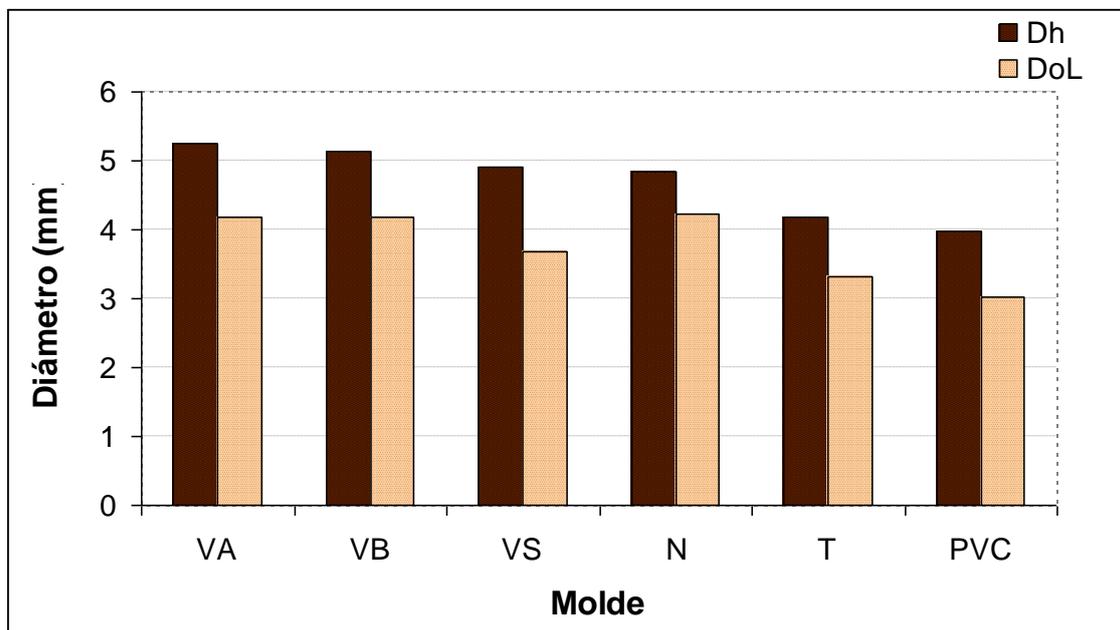


Fig. 22 Comparación entre los diámetros Dh y DoL del hidrogel h-PVI (2/6).

En este mismo sentido, cuando se comparan las medidas obtenidas por tratamiento de imágenes de las muestras liofilizadas (D<sub>OL</sub>), con las obtenidas, en las mismas muestras, en el proceso de microscopía electrónica de barrido (D<sub>OLS</sub>) se detectan modificaciones según se ve en las fotos de SEM de Fig. 107. Es decir, que durante el

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

procesado de las muestras para realizar las medidas de SEM, se produce una nueva contracción de las muestras de hidrogel, (ver Tabla 9 y Fig. 19).

La medida  $D_{OLS}$  de la muestra de nylon, se distancia más de la medida  $D_{OLF}$ , ya que la muestra del molde de nylon como se dijo anteriormente no se ajustaban al diámetro del molde.

Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$D_{OLS}$ (mm)	<b>3,95</b>	<b>3,68</b>	<b>3,37</b>	<b>2,68</b>	<b>2,66</b>	<b>2,54</b>
<i>sd</i>	0,08	0,07	0,19	0,33	0,16	0,09

Tabla 9 Medidas del diámetro, obtenidas mediante tratamiento de imágenes, de las muestras liofilizadas y preparadas para su medida en SEM del h-PVI (4/6).

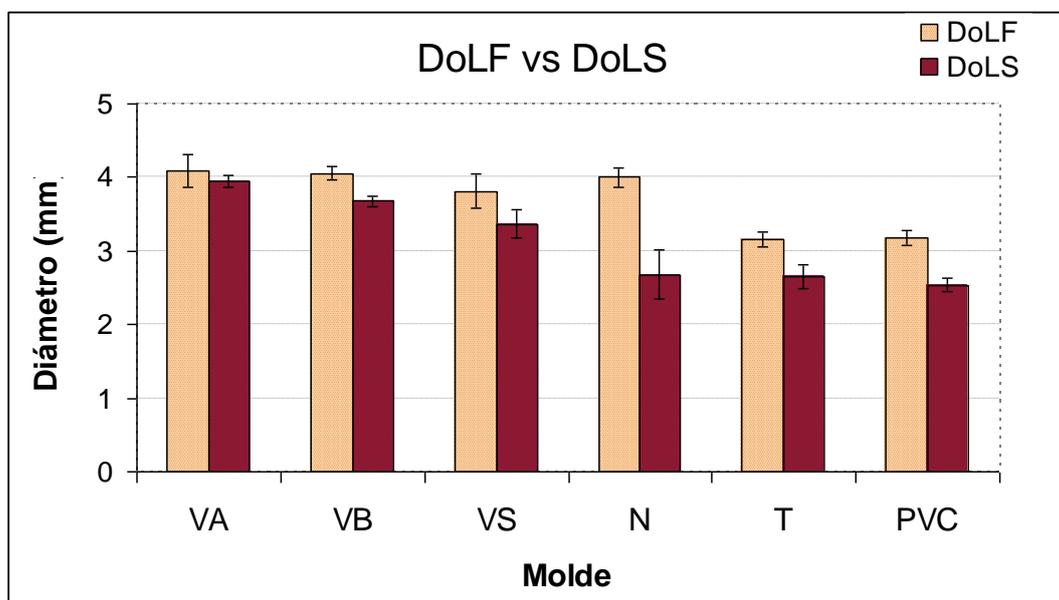


Fig. 23 Comparación del diámetro liofilizado obtenido por tratamiento de imágenes ( $D_{oL}$ ), con el obtenido sobre la misma muestra, por SEM ( $D_{oLS}$ ), muestras de h-PVI (4/6).

### 3.2 MASA DE LOS HIDROGELES.

Las masas de los hidrogel en sus estados de referencia y de máximo hinchamiento se han determinado, tal y como se ha mencionado anteriormente, retirando suavemente el agua de la superficie del hidrogel con un papel de filtro, para contabilizar únicamente el agua retenida por el hidrogel. Todas estas medidas se han llevado a cabo en una balanza Mettler AE260.

Los valores de las masas obtenidas experimentalmente de los hidrogeles en sus diferentes estados se reflejan en las siguientes tablas: Tabla anexo 4 estado de

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

referencia, Tabla anexo 5 estado de máximo hinchamiento, y Tabla anexo 6 masas de los hidrogeles en su estado seco.

### 3.3 DENSIDAD DEL XEROGEL.

La densidad teórica del PVI, utilizada en la literatura [Piérola 2006] es de 1,225 g/cm<sup>3</sup>, que corresponde a un polímero de PVI lineal (l-PVI), en cambio la densidad que aparece en la literatura para los hidrogeles entrecruzados de h-PVI de la misma composición a la utilizada en este trabajo (40 % de monómeros de los cuales la bis acrilamida constituye el 2 %) ha sido calculada también por Piérola y colaboradores [Piérola 2009b], obteniendo un valor de 1,25 g/cm<sup>3</sup>. Sin embargo, como se ve en la Tabla 10, la densidad varía para los diferentes moldes, por lo que sería más conveniente en nuestro caso, considerar cuando sea necesario la densidad experimental para cada molde. La variación de la densidad entre los distintos materiales se muestra en la Fig. 24.

Densidad						
Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$\rho_2$ (gr/cm <sup>3</sup> )	<b>1,2171</b>	<b>1,2040</b>	<b>1,1863</b>	<b>1,2037</b>	<b>1,1840</b>	<b>1,1753</b>
<i>sd</i>	<i>0,0191</i>	<i>0,0413</i>	<i>0,0487</i>	<i>0,0310</i>	<i>0,0397</i>	<i>0,0248</i>

Tabla 10 Valores de densidad del hidrogel.

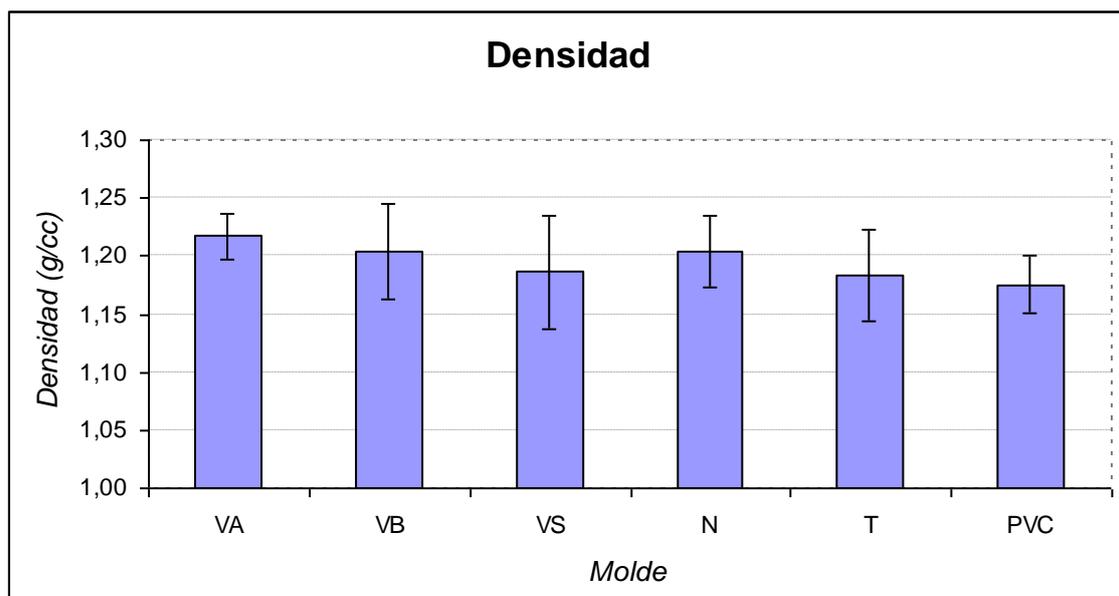


Fig. 24 Comparación de la densidad del h-PVI en el estado de xerogel.

### 3.4 GRADO DE HINCHAMIENTO

La propiedad más importante de los hidrogeles es el grado de hinchamiento que poseen en su estado de equilibrio cuando están inmersos en un solvente. El grado de hinchamiento del hidrogel depende de la naturaleza química del gel (grado y tipo de grupos hidrófilos que tenga la cadena), su estructura de red (grado de entrecruzamiento) y la naturaleza de la interacción con el medio disolvente.

El grado de hinchamiento en el equilibrio, o la relación de hinchamiento, se define como la relación del peso del solvente que hincha el hidrogel respecto al peso en seco del gel.

Con los datos de  $m_o$  y  $m_h$  obtenidos experimentalmente por pesada de las pastillas en estado de xerogel y estado hinchado respectivamente y haciendo uso de la ecuación (2) se obtuvieron los valores del grado de hinchamiento  $S$  que están en la Tabla 11 y representados en la Fig. 25.

En ella se puede apreciar que el hinchamiento de los geles, que han sido polimerizados en moldes de vidrio, es similar. Sin embargo el grado de hinchamiento del h-PVI es mayor cuando se polimeriza en moldes de PVC y teflón, moldes que coinciden en tener los menores diámetros medidos en cualquiera de los estados.

S						
Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$\bar{S}$	<b>4,65</b>	<b>4,64</b>	<b>4,61</b>	<b>4,78</b>	<b>6,09</b>	<b>6,43</b>
<i>sd</i>	<i>0,04</i>	<i>0,05</i>	<i>0,22</i>	<i>0,26</i>	<i>0,78</i>	<i>0,43</i>

Tabla 11 Datos del grado de hinchamiento de las muestras.

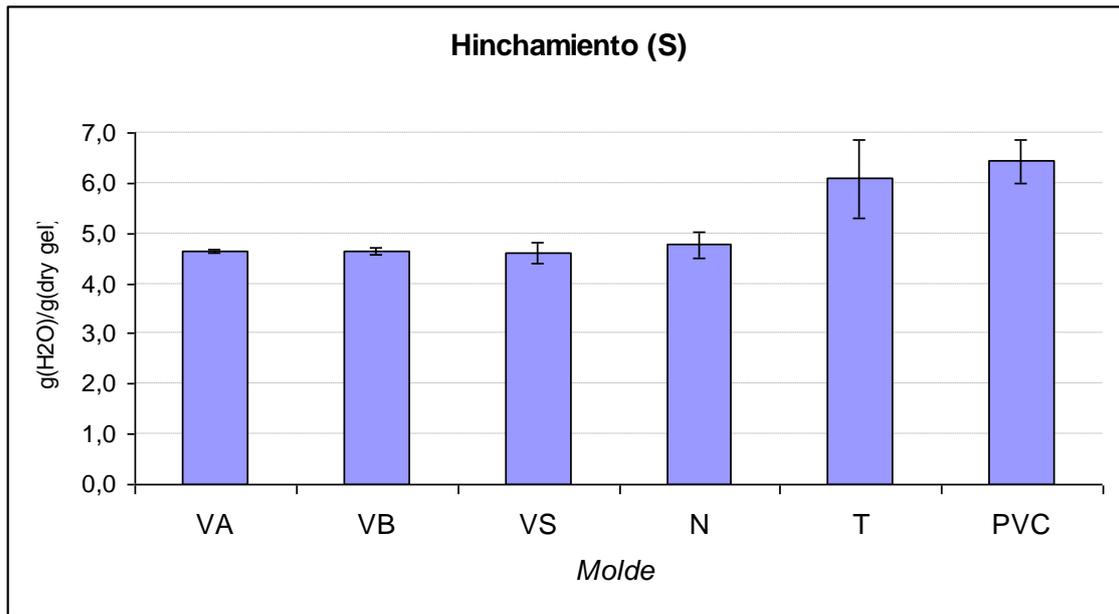


Fig. 25 Representación del grado de hinchamiento S, obtenido para los distintos tipos de moldes ensayados.

### 3.5 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA.

La ecuación (3) de Flory-Rehner [Flory 1943] modificada por Peppas y Merrill [Peppas 1976], ecuación (4), permite calcular la densidad efectiva de nudos ( $v_e$ ) y del peso molecular entre nudos ( $M_c$ ) para hidrogeles neutros con el parámetro de interacción polímero-disolvente de Flory ( $\chi$ ) conocido, mediante medidas en el equilibrio de máximo hinchamiento en un disolvente y suponiendo nudos tetrafuncionales.

$$\ln(1 - v_{2h}) + v_{2h} + \chi v_{2h}^2 = -v_e V_d \left[ (v_{2h})^{1/3} - \frac{v_{2h}}{2} \right] \quad (3)$$

$$\ln(1 - v_{2h}) + v_{2h} + \chi v_{2h}^2 = -v_e V_d \left[ (v_{2h})^{1/3} (v_{2r})^{2/3} - \frac{v_{2h}}{2} \right] \quad (4)$$

donde,  $V_d$  representa el volumen molar del disolvente,  $v_{2r}$  fracción en volumen de polímero en el estado de referencia, y  $v_{2h}$  fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento.

Las fracciones en volumen de polímero  $v_{2r}$  y  $v_{2h}$  están definidas como:

$$v_{2r} = \frac{\frac{m_o}{\rho_2}}{\frac{m_o}{\rho_2} + \frac{m_r - m_o}{\rho_1}} = v_{2r}^{exp} \quad (5)$$

$$v_{2h} = \frac{\frac{m_o}{\rho_2}}{\frac{m_o}{\rho_2} + \frac{m_h - m_o}{\rho_1}} \quad (6)$$

Siendo,  $m_o$  la masa del xerogel,  $m_r$  la masa en estado de referencia,  $m_h$  la masa en estado de máximo hinchamiento,  $\rho_2$  la densidad del hidrogel seco (determinado experimentalmente) y  $\rho_1 = 0,997$  (gr/cm<sup>3</sup>) la densidad del disolvente (agua).

Una vez conocida la densidad efectiva de nudos ( $v_e$ ) podremos calcular el peso molecular entre nudos ( $M_c$ ), de acuerdo con la ecuación (7).

$$M_c = \rho_2 / v_e \quad (7)$$

De forma experimental, y considerando una expansión isotrópica, a una temperatura determinada, la fracción en volumen de polímero, puede determinarse con las medidas de los diámetros. De tal manera que  $v_{2rd}$  y  $v_{2hd}$  se definen como:

$$v_{2rd} = \left(\frac{D_o}{D_r}\right)^3 \quad (8)$$

$$v_{2hd} = \left(\frac{D_o}{D_h}\right)^3 \quad (9)$$

Donde,  $D_o$  es el diámetro de la pastilla de hidrogel seco,  $D_r$  es el diámetro de la pastilla en estado de referencia y  $D_h$  es el diámetro de la pastilla de hidrogel hinchada.

El parámetro de interacción polímero-disolvente  $\chi$  usado en este estudio fue  $\chi = 0,496 + 0,308v_{2h}$  obtenido por Piérola y colaboradores [2002c]. El valor del volumen molar del disolvente usado para los cálculos ha sido 18,05 cm<sup>3</sup>/mol.

### **3.5.1 Fracción en volumen de polímero.**

*$v_{2r}$  fracción en volumen de polímero en el estado de referencia.*

La fracción en volumen de polímero en el estado de referencia calculado mediante la ecuación (5), usando la densidad experimental, da los resultados recogidos en la Tabla 12.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

$v_{2r}$						
Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$\bar{v}_{2r}$	<b>0,326</b>	<b>0,304</b>	<b>0,291</b>	<b>0,309</b>	<b>0,132</b>	<b>0,123</b>
sd	<i>0,053</i>	<i>0,011</i>	<i>0,044</i>	<i>0,036</i>	<i>0,018</i>	<i>0,012</i>

Tabla 12 Datos de la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia en los moldes 4/6, obtenida a partir de medidas de masas.

*$v_{2h}$ , fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento.*

La fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento,  $v_{2h}$ , está calculada por la ecuación (6), utilizando la densidad experimental, arroja los resultados recogidos en la Tabla 13.

$v_{2h}$						
Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$\bar{v}_{2h}$	<b>0,150</b>	<b>0,151</b>	<b>0,154</b>	<b>0,148</b>	<b>0,123</b>	<b>0,117</b>
sd	<i>0,001</i>	<i>0,002</i>	<i>0,006</i>	<i>0,007</i>	<i>0,013</i>	<i>0,007</i>

Tabla 13 Datos de la fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento en los moldes 4/6, obtenida a partir de medidas de masas.

La comparación entre la Tabla 12 y la Tabla 13 indica que la fracción en volumen de los hidrogeles de PVI polimerizado en moldes halogenados, es prácticamente igual en el estado de referencia que en el estado de máximo hinchamiento. Es decir, que el estado de referencia de estos hidrogeles es prácticamente el de máximo hinchamiento, mientras que en otros difiere bastante de él. No obstante, siendo este estado de referencia muy próximo al de su máximo hinchamiento, son los hidrogeles que presentan mayor absorción de agua, mayor hinchamiento (ver Fig. 25).

Estos resultados indican que debido al bajo rendimiento que ha existido en los moldes halogenados, la cantidad de polímero que se ha formado ha tenido casi suficiente con el agua usada como medio de reacción para llegar a su máximo hinchamiento.

### 3.5.2 Densidad efectiva de nudos

La densidad efectiva de nudos calculada a partir de medidas de masa, mediante la ecuación de Flory-Rehner modificada por Peppas y Merrill, y considerando que los

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

nudos son tetrafuncionales, se observa en la Tabla 14, y los datos están representados en la Fig. 26.

$\nu_e (P-M) \text{ (mol/L)}$						
Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$\bar{\nu}_e (PM) \text{ (mol/L)}$	<b>0,102</b>	<b>0,110</b>	<b>0,124</b>	<b>0,107</b>	<b>0,150</b>	<b>0,134</b>
sd	0,015	0,001	0,011	0,002	0,031	0,015

Tabla 14 Densidad efectiva de nudos calculada mediante la ecuación modificada por Peppas y Merrill de los h-PVI (4/6). Obtenida a partir de medidas de masas.

Comparando la Fig. 26 con la Fig. 25, se puede observar que en los moldes halogenados, contrariamente al concepto intuitivo, se observa que a mayor densidad de nudos hay mayor hinchamiento, mientras que solamente en los moldes de vidrio, coincide con el concepto intuitivo que lleva a pensar el grado de hinchamiento es mayor, cuanto menos enlaces entre cadenas se hayan formado. Y parece que solamente se confirma cuando la polimerización se produce en moldes de vidrio, (ver Fig. 27).

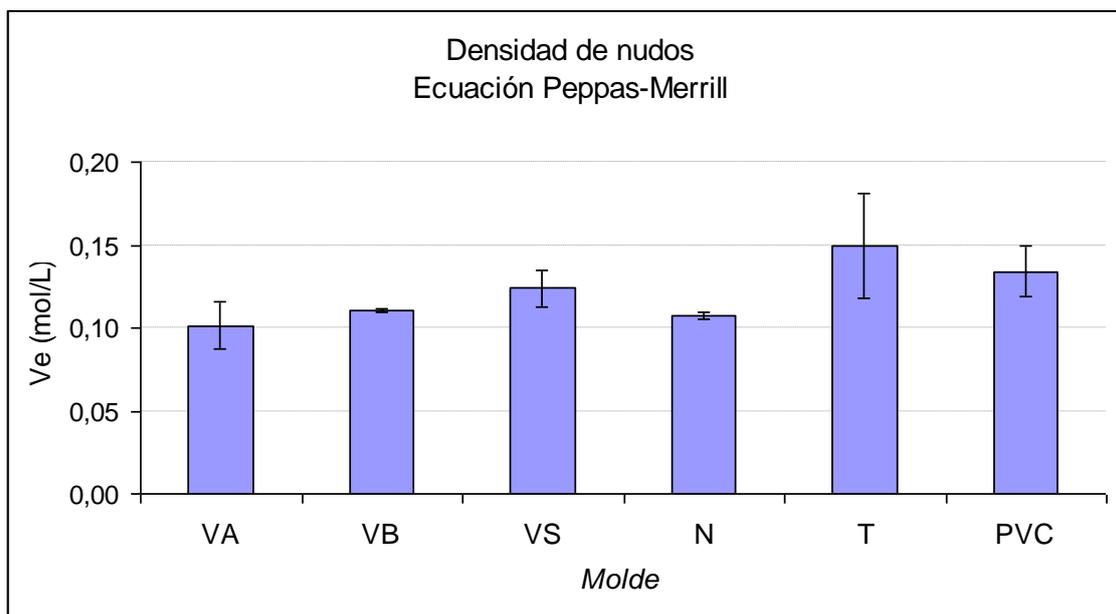


Fig. 26 Densidad de nudos, Ecuación de Peppas y Merrill de los h-PVI (4/6). Obtenida a partir de medidas de masas.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

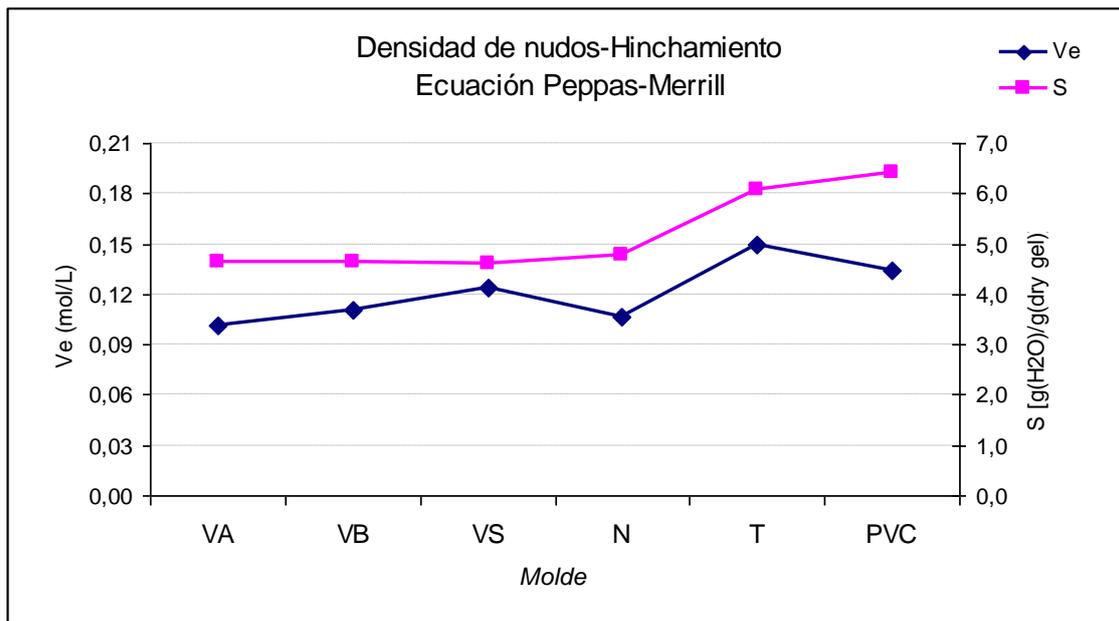


Fig. 27 Comparación Densidad de nudos ( $v_e$ ) con el grado de hinchamiento (S) en los de los h-PVI (4/6). Usando la ecuación Peppas-Merrill obtenida a partir de masas.

En estas circunstancias tendremos que tener en cuenta otros factores, como puede ser la baja conversión que se ha obtenido en las reacciones, fundamentalmente en los moldes halogenados, y que el valor de  $m_r$ , obtenido nada más acabar la reacción, debe contener cierto error, ya que experimentalmente se ha pesado con una cierta cantidad de monómero sin reaccionar, y que según los moldes utilizados la cantidad pesada de monómero sin reaccionar varía de un molde a otro. Es razonable pensar que el valor de la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia ( $v_{2r}$ ) obtenido con el dato de  $m_r$ , mantiene la transmisión del error.

Para verificar este último dato, calculamos nuevamente la densidad efectiva de nudos obviando los datos en cuyos valores calculados se emplee el peso del hidrogel en su estado de referencia (densidad efectiva de nudos, fracción en volumen de polímero en el estado de referencia, rendimiento de la reacción,...), y sustituir su valor por el valor  $v_{2rd}$ , dado en la ecuación (8), (ver Tabla 15 y Tabla 16).

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

$v_{2rd}$						
Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$\bar{v}_{2rd}$	<b>0,369</b>	<b>0,305</b>	<b>0,315</b>	<b>0,301</b>	<b>0,146</b>	<b>0,132</b>
sd	<i>0,060</i>	<i>0,013</i>	<i>0,029</i>	<i>0,036</i>	<i>0,030</i>	<i>0,010</i>

Tabla 15 Cálculo de  $v_{2rd}$ , fracción en volumen de polímero en el estado de referencia a partir de medidas de diámetros de los h-PVI (4/6).

Para el cálculo de la densidad de nudos usamos la fracción en volumen del hidrogel en su estado de máximo hinchamiento calculada a partir de medidas de diámetro  $v_{2hd}$  (ver Tabla 16).

$v_{2hd}$						
Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$\bar{v}_{2hd}$	<b>0.146</b>	<b>0.160</b>	<b>0.160</b>	<b>0.134</b>	<b>0.119</b>	<b>0.116</b>
sd	<i>0,013</i>	<i>0,014</i>	<i>0,016</i>	<i>0,021</i>	<i>0,024</i>	<i>0,007</i>

Tabla 16 Cálculo de  $v_{2hd}$ , fracción en volumen de polímero en el estado de máximo hinchamiento, a partir de medidas de diámetros de los h-PVI (4/6).

Se obtiene de esta forma la densidad efectiva de nudos  $v_{ed}$  (Tabla 17). Estos datos se reflejan en la Fig. 28, donde también se puede observar que tampoco se confirma totalmente la teoría.

$v_{ed} (P-M) \text{ (mol/L)}$						
Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$\bar{v}_{ed} (PM) \text{ (mol/L)}$	<b>0,077</b>	<b>0,116</b>	<b>0,139</b>	<b>0,062</b>	<b>0,089</b>	<b>0,107</b>
sd	<i>0,012</i>	<i>0,016</i>	<i>0,036</i>	<i>0,017</i>	<i>0,029</i>	<i>0,021</i>

Tabla 17 Cálculo de densidad de nudos  $v_{ed}$ , según ecuación de Peppas y Merrill, a partir de medidas de diámetros de los h-PVI (4/6).

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

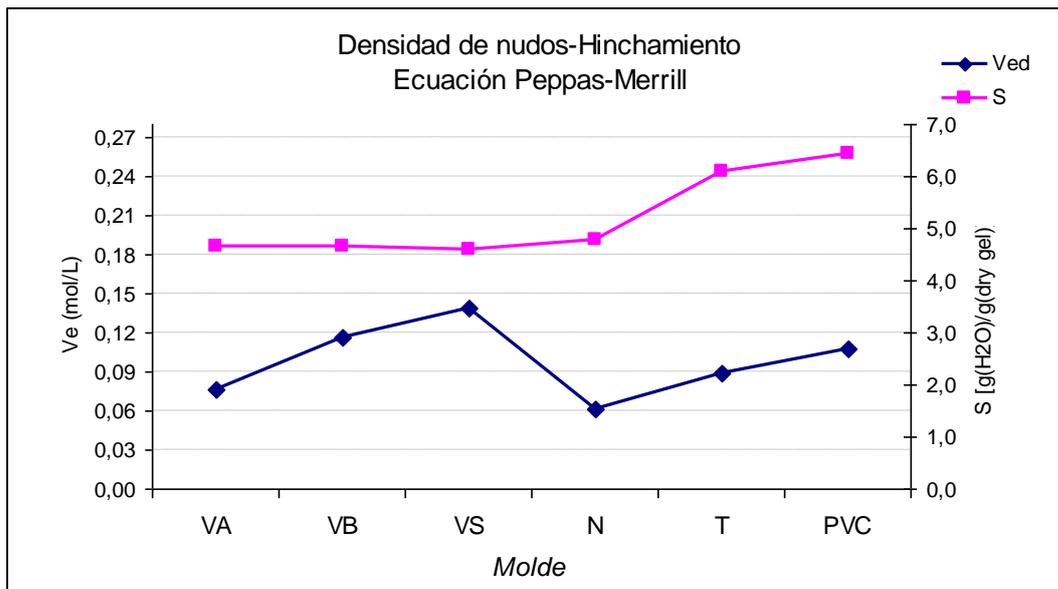


Fig. 28 Comparación densidad de nudos ( $v_{ed}$ )-hinchamiento en tubos 4/6. Ecuación Peppas-Merrill. Obtenida a partir de diámetros.

Pero en cambio, si tenemos en cuenta la ecuación de Flory-Rehner, ecuación (3), en lugar de la modificada por Peppas y Merrill, ecuación(4), para calcular la densidad efectiva de nudos, utilizando medidas de masa y la densidad experimental, obtenemos la Tabla 18, datos que se ilustran en la Fig. 29, y que están más de acuerdo con la idea de: “A mayor entrecruzamiento, menor hinchamiento”, tal y como se puede apreciar en la Fig. 30.

		$v_e (F-R) (mol/L)$					
Muestra\Molde		VA	VB	VS	N	T	PVC
$\bar{v}_e (FR) (mol/L)$		<b>0,039</b>	<b>0,040</b>	<b>0,043</b>	<b>0,038</b>	<b>0,022</b>	<b>0,019</b>
sd		0,001	0,001	0,006	0,005	0,006	0,003

Tabla 18 valores de la densidad efectiva de nudos, usando la ecuación de Flory-Rehner de los h-PVI (4/6). Obtenida a partir de masas

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

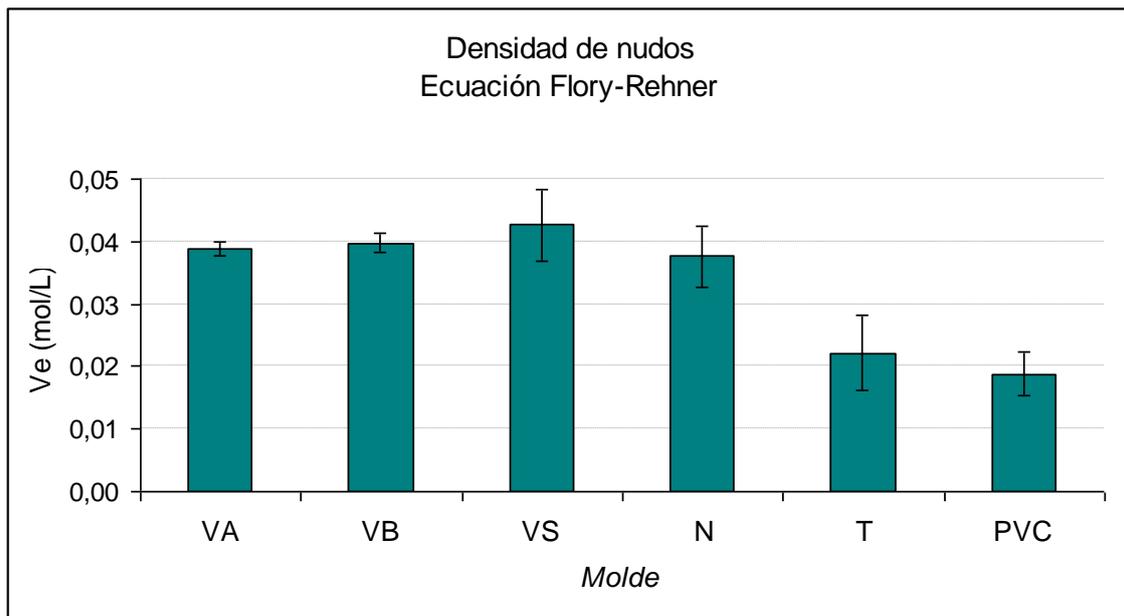


Fig. 29 Densidad de nudos, Ecuación de Flory-Rehner.

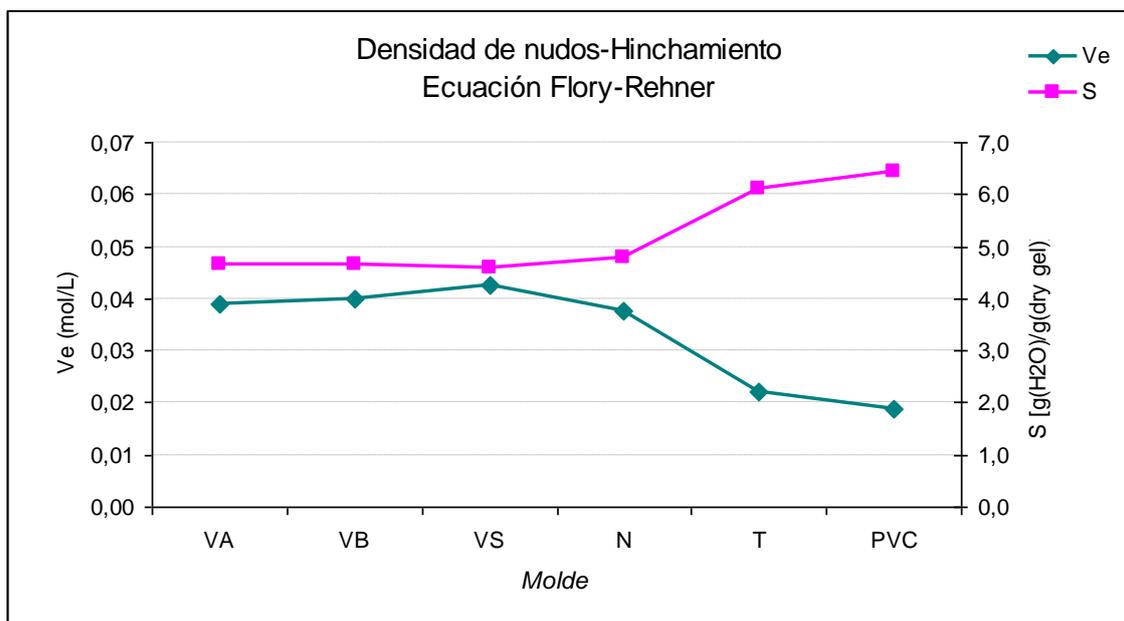


Fig. 30 Comparación Densidad de nudos-hinchamiento. Ecuación Flory-Rehner. Obtenida a partir de masas.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

### 3.5.3 *Peso molecular entre nudos*

El peso molecular entre nudos ( $M_c$ ) de los hidrogeles de PVI, hallado mediante la ecuación (7) y en la que  $\nu_e$  está calculado usando la ecuación de Flory-Rehner como la de Peppas y Merrill, está reflejado en la Tabla 19 y reflejado en la Fig. 31.

Peso molecular entre nudos						
Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$M_c$ (F-R) (gr/mol)	31.452	30.213	27.847	32.095	53.574	61.827
$^1M_c$ (P-M) (gr/mol)	11.932	10.945	9.567	11.250	7.893	8.771
$^2M_c$ (P-M) (gr/mol)	15.806	10.379	8.535	19.415	13.303	10.984

Tabla 19 Peso molecular entre nudos utilizando tanto la ecuación de Flory-Rehner y la de Peppas y Merrill <sup>1</sup>: calculado a partir de masas, <sup>2</sup>: calculado a partir de diámetros.

Los resultados con la ecuación de Flory-Rehner indican que el peso molecular entre nudos sigue la misma pauta que el hinchamiento (es mayor en los moldes halogenados). También hay que destacar que el peso molecular entre nudos obtenido con esta ecuación para el PVI polimerizado en molde de PVC, es prácticamente el doble que el obtenido cuando el PVI ha sido sintetizado en moldes de vidrio, e incluso con el molde de nylon. Un resultado similar, pero con un menor efecto, lo tenemos con el molde de teflón, que aunque no llega a duplicar los valores, es bastante alto. Esto sugiere que los moldes que poseen átomos de halógenos actúan de forma distinta sobre la propagación de la reacción, que los demás moldes.

En cambio cuando utilizamos la ecuación de Peppas-Merrill, el peso molecular entre nudos tiene un valor mucho menor y la tendencia es inversa, el hidrogel polimerizado en los moldes halogenados presentan los menores pesos moleculares entre nudos.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

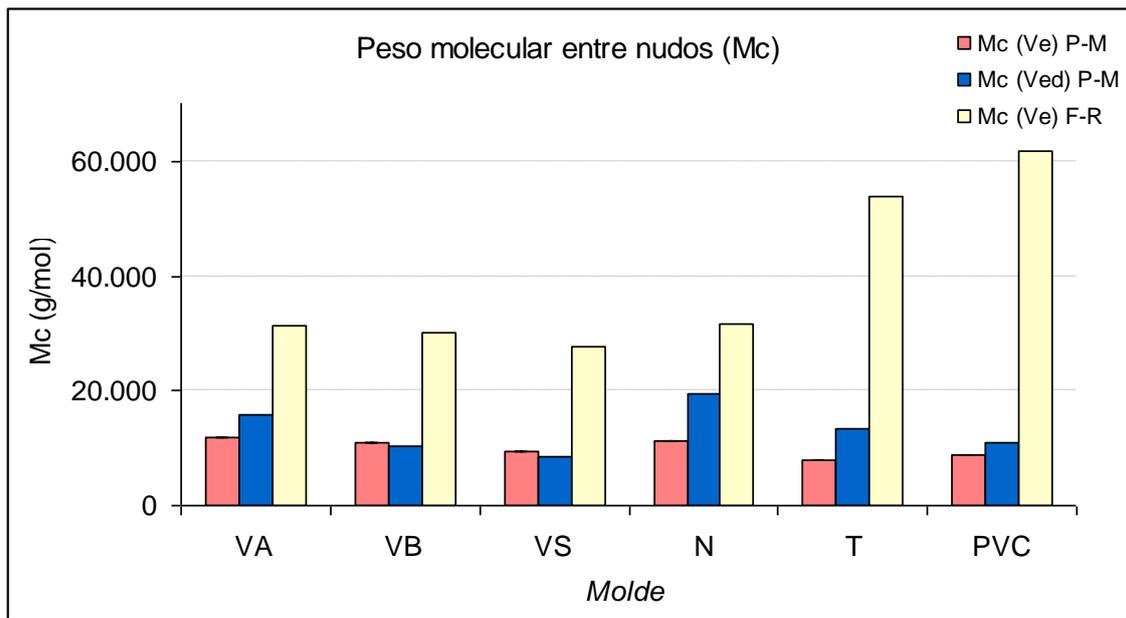


Fig. 31 Peso molecular entre nudos del h-PVI polimerizado en moldes de 4mm de diámetro interior de distinto material.

Mc ( $v_e$ ) P-M: (utilizando la ecuación de Peppas-Merrill calculada a partir de masas.

Mc ( $v_{ed}$ ) P-M: (utilizando la ecuación de Peppas-Merrill calculada a partir de diámetros.

Mc ( $v_e$ ) P-M: (utilizando la ecuación de Flory-Rehner calculada a partir de masas.

### 3.6 EL RENDIMIENTO DE LA POLIMERIZACIÓN.

El rendimiento de la reacción de entrecruzamiento, R del hidrogel fue calculado como:

$$R(\%) = \frac{v_{2r}^{exp}}{v_{2r}^{th}} \quad (10)$$

donde  $v_{2r}^{exp}$  es fracción en volumen de polímero en el estado de referencia, antes definido (5), y por tanto calculado de forma experimental, y  $v_{2r}^{th}$ , es la fracción de volumen de polímero teórica, es decir; considerando que la conversión de la reacción es total.

$$v_{2r}^{th} = \frac{C_T}{100\rho_2} \quad (11)$$

Donde  $C_T$  es la concentración total de monómeros empleada, en g/100 mL.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

Los valores del rendimiento de la reacción calculados a través de la ecuación (10), aparecen indicados en la Tabla 20, donde:

la densidad del xerogel  $\rho_2$  corresponden a los valores reflejados en la Tabla 10, y

la concentración total de monómeros  $C_T$  están dados, para cada una de las síntesis, en la Tabla 2. En esta tabla se refleja una pérdida de rendimiento de la reacción a medida que el molde es más hidrofóbico.

R (%)						
Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
$\bar{R}$ (%)	<b>97,91</b>	<b>91,44</b>	<b>87,47</b>	<b>87,93</b>	<b>39,53</b>	<b>36,94</b>
sd	15,86	3,50	13,08	8,46	5,39	3,51

Tabla 20. Rendimiento de la reacción de polimerización en los moldes 4/6.

### 3.7 ANÁLISIS TÉRMICO.

Osada y colaboradores [2001d] cuando polimerizan un gel de PAMPS en contacto con paredes de PTFE observan que la hidrofobicidad de la pared del molde perturba el proceso de gelificación en un rango espacial sorprendentemente grande y manifiestan, sin ambigüedad, que la densidad de entrecruzamiento (densidad de nudos) del gel disminuye en la cercanía del sustrato. Estos resultados los interpretan suponiendo que la superficie del gel fabricado sobre un sustrato hidrófobo se compone de una estructura de red ligeramente reticulada con cadenas colgantes. En cambio, en este trabajo, el resultado que obtenemos en los hidrogeles de PVI indica lo contrario, cuando polimerizamos en los moldes de PTFE la densidad de entrecruzamiento aumenta respecto al gel polimerizado en los moldes de vidrio.

Una forma de estimar la densidad de entrecruzamiento en geles es mediante la medición de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del xerogel. Los enlaces entrecruzados restringen la movilidad de la cadena y por lo tanto reducen el volumen libre, con la consecuencia de que el aumento de la densidad de entrecruzamiento en el gel produce valores de  $T_g$  más altos, con respecto al polímero lineal no reticulado. Por el contrario, los extremos colgantes de una cadena de polímero contribuyen con un

## **INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).**

---

volumen libre adicional y su presencia debe bajar la  $T_g$ , lo mismo que sucede en el polímero lineal cuando el peso molecular disminuye y los extremos de cadena son más frecuentes. La densidad de entrecruzamiento en geles de PVI obtenidos en moldes de vidrio a partir de mediciones de  $T_g$  ya ha sido estudiada por Piérola y colaboradores [2006, 2007a, 2009a] aunque los moldes de vidrio no eran tan estrechos como los utilizados en este trabajo.

El procedimiento para distinguir entre la  $T_g$  de la parte del exterior y el interior del gel, y para detectar la influencia de diferentes materiales del molde se describe en la parte experimental (apartado 2.7). El análisis térmico de cada muestra se lleva a cabo según lo explicado en el mismo apartado 2.7. En principio la energía que se aplica al triturar las muestras, la incorpora el sistema y se manifiesta en el primer barrido del termograma. Por este motivo, y para la eliminación de la historia térmica que puedan poseer las muestras, utilizamos el segundo barrido. En la Fig. 32 podemos observar los termogramas obtenidos del segundo barrido de las zonas interior y exterior de los geles sintetizados en moldes de nylon, teflón y PVC. En ellos puede verse como existe una modificación en el comportamiento térmico entre la zona exterior e interior. Estos termogramas corresponden a geles polimerizados en tubos cilíndricos de 4 mm de diámetro interior, en el que el cilindro hueco ha sido perforado con un diámetro interno de 3 mm. Este valor se elige por razones prácticas de fácil manipulación y no pretende ser una correspondencia con la anchura real de la zona de influencia del molde.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

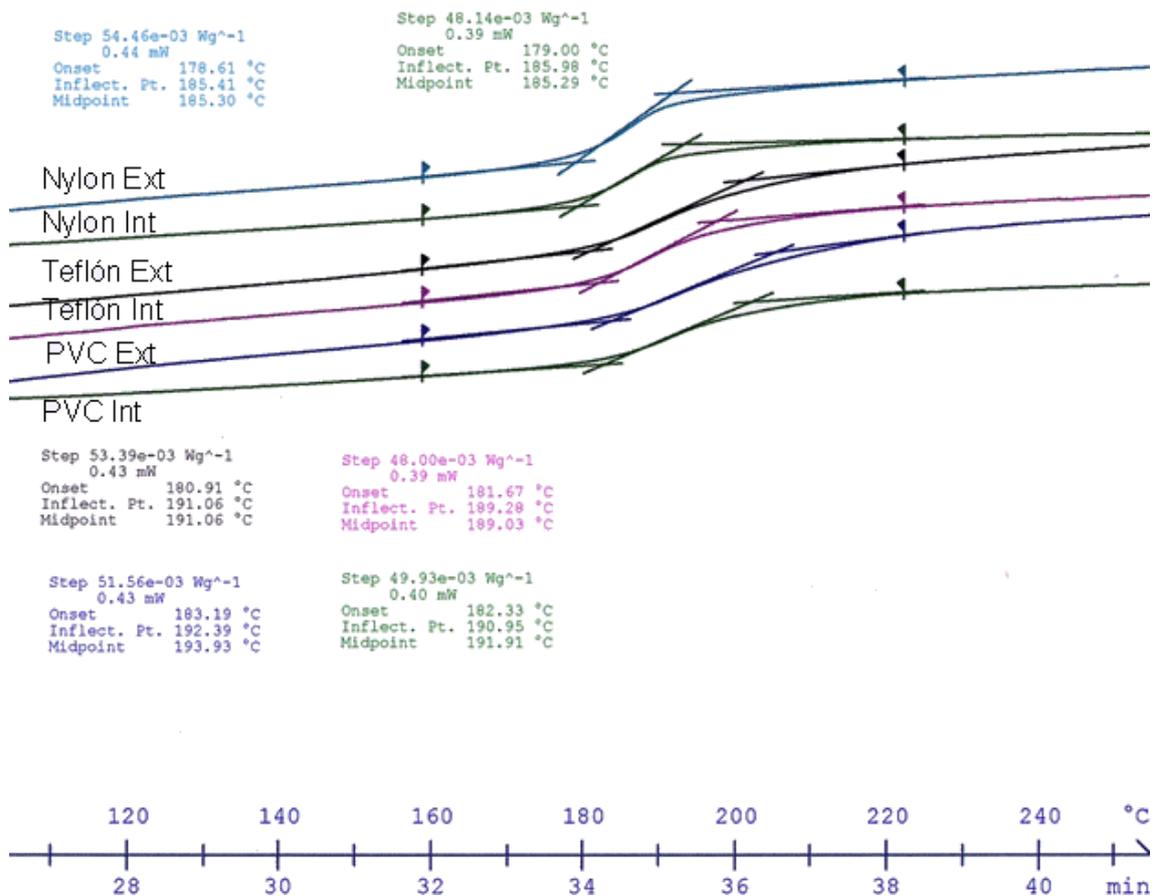


Fig. 32 Termogramas de las muestras de xerogel de hPVI obtenidas en los moldes Nylon, Teflón y PVC de 4 mm de diámetro interno.

Los datos de la  $T_g$  obtenidos de estos termogramas más los correspondientes a los moldes de VA, VB y VS se pueden observar en la Tabla 21.

<b><math>T_g</math> según las zonas</b>						
Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
Interior (°C)	185,38	186,55	185,34	185,98	189,28	190,95
Exterior (°C)	185,53	187,53	185,70	185,41	191,06	192,39

Tabla 21 Valores de  $T_g$  según la zona del hidrogel entrecruzado de PVI polimerizados en moldes de distintos materiales y 4 mm de diámetro interno.

Como era de esperar, todas las muestras reticuladas tienen una  $T_g$  mayor a la que tiene el polímero lineal correspondiente que es 180.1 °C, (como se explica más adelante al tratar la  $T_g$  de los polímeros lineales de PVI). Estos valores para el gel polimerizado en el vidrio ácido son coincidentes con los comunicados para el gel sintetizado en vidrio

## **INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).**

---

bajo condiciones y composición similares a los utilizados aquí (185-186 °C [Piérola 2009a]). El aumento de la  $T_g$  sobre el polímero no reticulado que se da en vidrio ácido es de 5-6 °C. En teflón y PVC el aumento es notablemente superior: 9-10 °C en teflón, y 11-12 °C en PVC. Las diferencias de 6-7 °C entre geles polimerizados en diferentes materiales van mucho más allá de cualquier posible incertidumbre en la medición, y evidencia una influencia del material de la pared del molde en la estructura del gel. Siendo la  $T_g$  una medida afectada por la movilidad de las cadenas, cuando hay un mayor entrecruzamiento (mayor densidad de nudos), la movilidad es menor y por tanto la  $T_g$  es mayor. Una alta  $T_g$  se puede correlacionar con la existencia de un mayor número de enlaces entrecruzados, así se puede concluir que la influencia del teflón y PVC en el molde es aumentar el número de entrecruzamientos y no dar cadenas colgantes libres.

Como se observa en la Tabla 21, existe una predilección en las zonas exteriores a tener una  $T_g$  más alta que en las zonas interiores. En la Fig. 33 se puede apreciar mejor esta variación. Esto significa que como norma parece que en la zona exterior existe una menor movilidad de las cadenas, y un mayor entrecruzamiento.

Esta influencia que el material de la pared ejerce sobre el gel no se limita a una capa exterior delgada, sino que se extiende hacia el interior del gel, alcanzando una distancia al menos similar a la del radio del tubo (2 mm). Esto se evidencia porque la  $T_g$  de las partes exterior e interior de un gel dado difieren menos que entre las  $T_g$  de los geles polimerizados en diferentes materiales. En los casos en los que se detecta una diferencia entre la parte exterior e interior (Teflon, PVC, vidrio básico), el valor de la  $T_g$  es mayor en la zona exterior que en la zona interior, lo que refuerza la idea de que el efecto de la superficie es aumentar el número de enlaces entrecruzados. Además de tener mayor  $T_g$ , los geles obtenidos en teflón y PVC, también muestran un paso más amplio en la transición vítrea. Una transición más amplia también puede estar asociada con una mayor densidad de entrecruzamiento en estos hidrogeles [Piérola 2006].

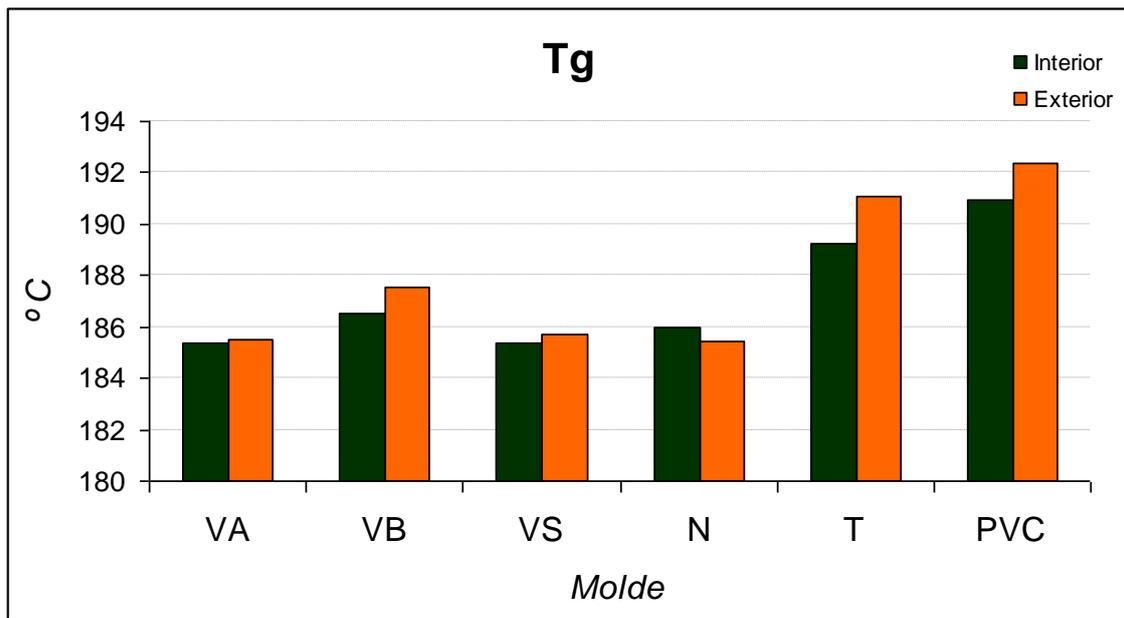


Fig. 33 Comparación de la variación de la  $T_g$  según la zona en hidrogeles entrecruzados de PVI polymerizados en moldes de distintos materiales y 4 mm de diámetro interno.

### 3.7.1 Densidad efectiva de nudos.

Tal y como acabamos de mencionar, ya que un aumento de la densidad de nudos disminuye la entropía conformacional, cualitativamente se puede suponer que la temperatura de transición vítrea debería aumentar. En consecuencia, hemos utilizado el valor de la  $T_g$  obtenida experimentalmente para calcular la densidad de nudos ( $v_e$ ) a partir de ellas y poder compararlas con los valores obtenidos por los métodos convencionales (gravimétricos y de dimensiones).

De acuerdo a la teoría de Gibbs-DiMarzio [1964] sobre la temperatura de transición vítrea, y recurriendo la expresión (11) utilizada por ellos para polímeros entrecruzados, podemos calcular,  $v_{e(G-D)}$ , la densidad de entrecruzamiento.

$$T_g - T_g^L = T_g^L \frac{kM_o v_e / \rho_2 \gamma}{1 - \left( kM_o v_e / \rho_2 \gamma \right)} \quad (12)$$

donde  $T_g^L$  es la temperatura de transición vítrea del polímero sin entrecruzar, (180 °C para el h-PVI[Tan 1988], [LaMantia 1995]), la  $k$  es un parámetro independiente del

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

polímero e igual a  $1,3 \cdot 10^{-23}$  en unidades moleculares,  $M_0$  es el peso molecular del monómero que forma el hidrogel (94,12 g/mol),  $\rho_2$  es la densidad experimental del xerogel calculada en el apartado 3.3, y  $\gamma$  es el número de enlaces flexibles por unidad monomérica (2, para polímeros similares al h-PVI). Los resultados obtenidos de este cálculo aparecen en la Tabla 22.

Muestra\Molde	$\nu_e$ (G-D) (mol/L)			$\nu_e$ (P-M) <sup>1</sup> (mol/L)	$\nu_{ed}$ <sup>2</sup> (mol/L)
	Int	Ext	Media		
<b>VA</b>	0,0959	0,0985	0,0972	0,102	0,077
<b>VB</b>	0,1147	0,1312	0,1230	0,110	0,116
<b>VS</b>	0,0928	0,0988	0,0958	0,124	0,139
<b>N</b>	0,1044	0,0953	0,0998	0,107	0,062
<b>T</b>	0,1569	0,1860	0,1715	0,150	0,089
<b>PVC</b>	0,1829	0,2054	0,1942	0,134	0,107

Tabla 22 Comparación de la densidad efectiva de nudos, calculada a partir de la  $T_g$  (Gibbs-DiMarzio) con los obtenidos por la ecuación de Peppas y Merrill <sup>1</sup>: calculado a partir de masas, <sup>2</sup>: calculado a partir de diámetros.

En esta tabla podemos observar:

1° que la densidad de nudos ( $\nu_e$  (G-D)) de la parte externa es diferente al de la parte interna. Por lo que efectivamente hay una diferencia entre cruzamiento entre la porción en contacto con el molde y el interior.

2° para comparar los valores de  $\nu_e$  (G-D) con los obtenidos por métodos gravimétricos y de dimensiones de la pastilla en su totalidad, se ha calculado la densidad de nudos media  $\bar{\nu}_e$  (G-D), y cabe recalcar que hay una muy buena correlación entre todos los valores, a pesar de ser obtenidos por diferentes métodos.

3° la comparación de los valores obtenidos de  $\nu_e$  (G-D) con el grado de hinchamiento (S) muestra que las tendencias son similares a las obtenidas comparando  $\nu_e$  (P-M) con S.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (4MM DIÁMETRO).

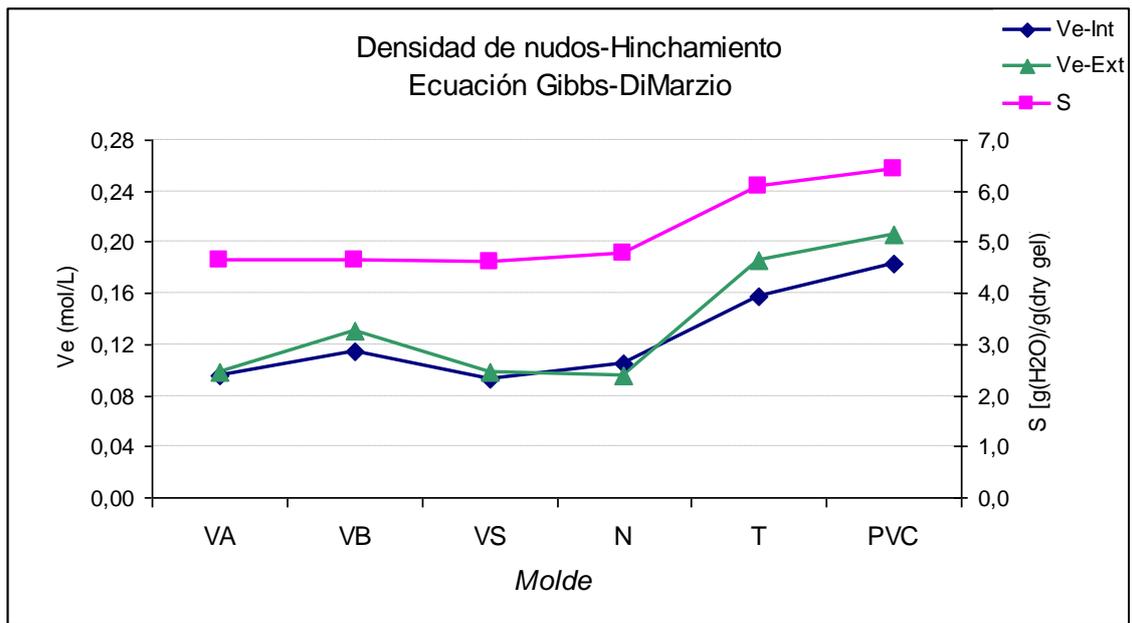


Fig. 34 Comparación Densidad de nudos obtenida a partir de  $T_g$   $v_e$  (G-D) vs hinchamiento.



---

**4 INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL  
MOLDE EN LOS GELES DE  
POLIVINILIMIDAZOL  
EN TUBOS DE DISTINTOS  
DIÁMETROS.**

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

---

*“It is clear that both the swelling ratio and the transition temperature do not depend on diameter.”*

S. Hirotsu 1992

### 4.1 INFLUENCIA DEL DIÁMETRO.

Durante años se viene observando varias anomalías en las propiedades de los hidrogeles cuando se polimerizan en moldes de distinto tamaño, algunas de ellas son:

S. Hirotsu en 1992 escribe un artículo sobre la forma en que depende el hinchamiento y la transición de fase en geles con grupos ionizados de los diámetros de los moldes. El grado de hinchamiento se modifica debido a la variación de los diámetros de los tubos que utiliza como molde para la polimerización.

Para ello estudia la síntesis de geles de copolímeros de N-isopropilacrilamida y ácido acrílico (NIPA-AA) en moldes cilíndricos de vidrio de distinto diámetro interno (0.2, 0.6, 1.0, 2.0, 3.5 y 4.5 mm). Evalúa el grado de hinchamiento en función del diámetro (Fig. 35). Estos resultados le hacen sospechar que la pared de vidrio del molde tiene algún efecto especial, por ejemplo, que durante la síntesis se crea una capa superficial en el gel. Y para evaluar esta sospecha, prepara geles usando tubos de distintos materiales (para este fin usa tubos de teflón, polivinilo, cerámica de aluminio-silicio y acero inoxidable) en los que observa que el hinchamiento tiene un comportamiento similar al que obtuvo cuando utilizó los tubos de vidrio. Y que por tanto, *es poco probable que la dependencia observada (grado de hinchamiento vs diámetro interior del molde) se deba a los materiales de los moldes utilizados en la preparación de los geles.*

Cuando analiza los datos del grado de hinchamiento vs temperatura al variar el diámetro interno de los moldes (Fig. 36), indica que los resultados obtenidos en los geles ionizados (geles de NIPA-AA) *se deben a los iones que estos contienen*, ya que en el hinchamiento vs temperatura de los geles neutros de NIPA cuando se polimerizan en diferentes diámetros de tubos de vidrio se obtiene un comportamiento similar, pero independiente del diámetro interno del molde (Fig. 37).

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

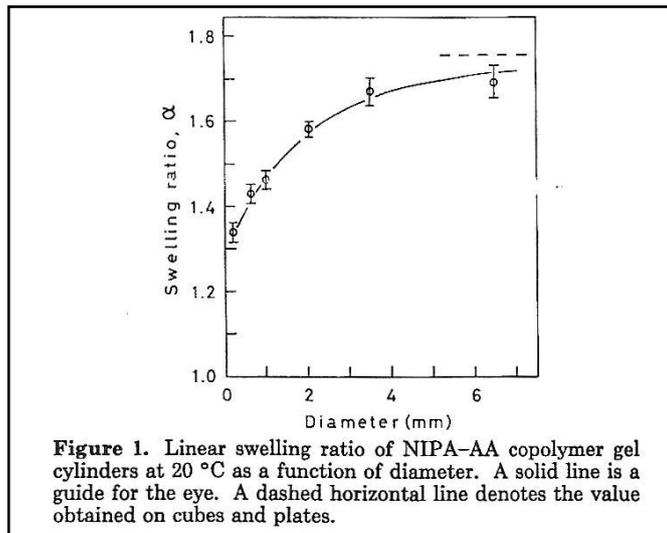


Fig. 35. Variación del hinchamiento lineal en geles de copolímeros de N-isopropilacrilamida y ácido acrílico (NIPA-AA) en moldes cilíndricos de vidrio de distinto diámetro interno tomado, de S. Hirotsu, (*Macromolecules* 1992, **25**, 4445).

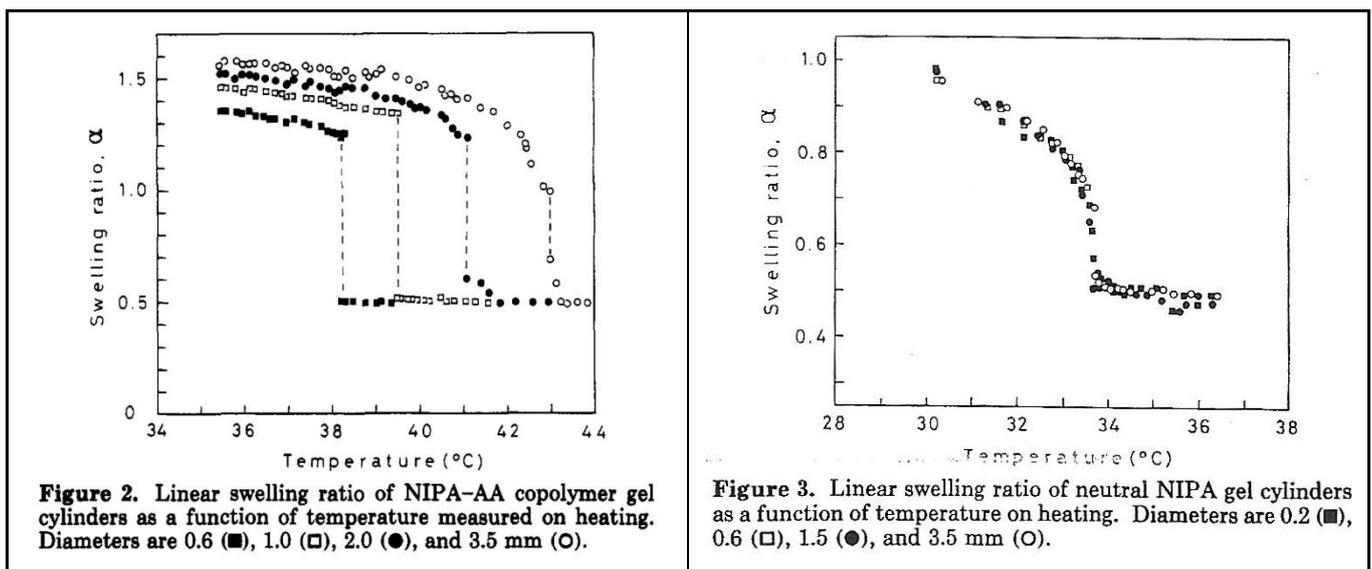


Fig. 36. *Macromolecules* 1992, **25**, 4445. S. Hirotsu.

Fig. 37. *Macromolecules* 1992, **25**, 4445. S. Hirotsu.

Maeda y colaboradores (Maeda 1998) examinan la relación entre el comportamiento térmico del gel de NIPA y la contracción de volumen (hinchamiento vs temperatura). Para ello comparan el termograma del gel con el perfil de la contracción de volumen a la misma velocidad de calentamiento que el utilizado para DSC. En su estudio usan geles cilíndricos de varios tamaños preparados en capilares de vidrio de 0.3, 1.2 y 3 mm de diámetro interno. En los termogramas realizados a una velocidad de calentamiento de

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

---

0.1 °C / min de los geles encuentran que en el polimerizado en los tubos de 0.3 mm de diámetro interno aparece un pico endotérmico doble, mientras que en el de 1.2 mm aparece un hombro y en los de 3 mm no se observa. Usando velocidades de calentamiento más rápidas se obtiene un pico más amplio, dando lugar a la superposición de los dos picos encontrados. Estos efectos los atribuyen a que en la contracción de volumen la deshidratación cooperativa de las cadenas de NIPA ocurre en dos pasos.

También en geles de copolímeros de N-isopropilacrilamida y ácido acrílico (NIPA-AA), Huglin y col., [Huglin 2000] encuentran comportamientos diferentes en el gel dependiendo del tamaño y la forma del molde utilizado para la polimerización, que atribuyeron a una disipación más fácil de calor cuando los moldes tienen una mayor superficie en relación al volumen. Usaron viales de vidrio de 25 mm de diámetro (25 mL de capacidad) y moldes planos formados por dos portaobjetos de vidrio separados por una junta de PTFE de 3 mm de espesor creando una superficie de 10 mm x 50 mm. En definitiva, polimerizan el gel en moldes que tienen una distinta sección transversal.

En esta parte del trabajo evaluamos la polimerización del h-PVI repitiendo la misma operación que en el capítulo 3, pero con diámetros diferentes. Para ello elegimos diámetros dos milímetros inferiores y dos superiores a los utilizados previamente, es decir usamos tubos de diámetros internos 2, 4 y 6 mm, manteniendo los mismos tipos de material. De esta forma intentamos evaluar si el efecto que se ha detectado en el capítulo 3 persiste, hasta dónde alcanza, y si verdaderamente es independiente del diámetro interno del molde utilizado para el entrecruzamiento del hidrogel.

### 4.2 RESULTADOS.

Repitiendo el mismo procedimiento experimental utilizado en capítulo 3 obtenemos los siguientes resultados:

Visualmente, Fig. 38, se puede apreciar cómo se obtienen diferencias en la polimerización del h-PVI en los distintos materiales. En las siguientes imágenes realizadas en el estado de referencia, nada más dar por finalizada la reacción de polimerización, se aprecia que cuando se desmoldea el h-PVI obtenido en los moldes de PTFE 2 mm, el hidrogel queda envuelto de mezcla de reacción que no ha polimerizado.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

Cuando repetimos la operación con el h-PVI polimerizado en los moldes de PVC 2/4 mm, se ve como el producto obtenido se parece a una sopa en la que el hidrogel formado se encuentra sumergido en lo que queda de la mezcla de reacción.

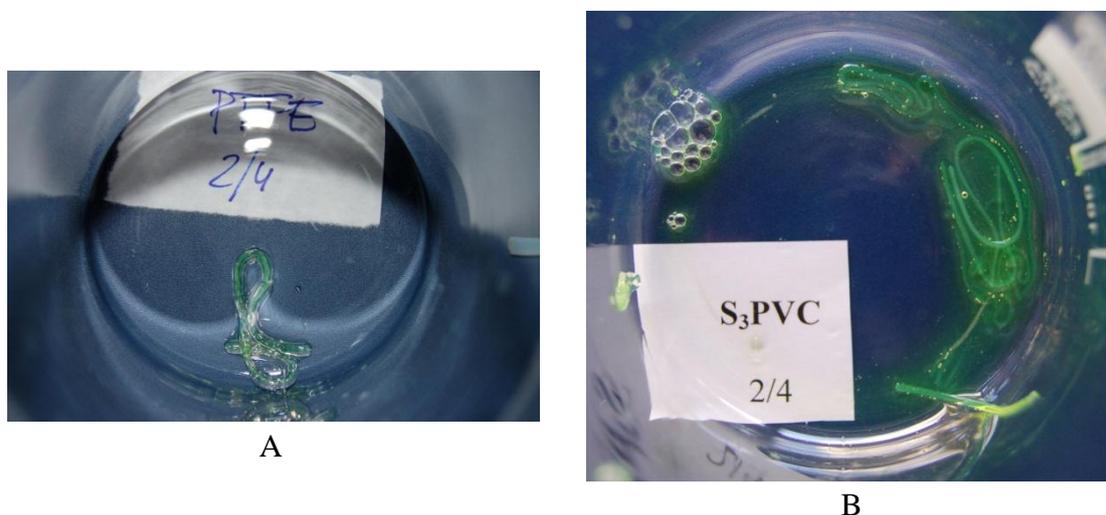


Fig. 38. Fotografías en las que se puede observar el estado en el que se obtienen los hidrogel de h-PVI polimerizados en moldes de diámetro interior de 2 mm de los materiales de PTFE (A) y PVC (B).

### 4.2.1 *Tamaño de los hidrogel.*

En las tablas anexo que se muestran al final, se han incluido datos de tamaños (diámetros) de las síntesis realizadas hasta el momento, y como antes simbolizando, el primer numero es el número de muestra, y el numero del subíndice, el de la síntesis a la que pertenece. Se añaden los datos obtenidos con los moldes de diámetro interno de 4 mm, ya estudiados, añadiendo muestras para confirmar los datos previos.

#### 4.2.1.1 *Diámetro de los hidrogel en su estado de referencia.*

El diámetro de los hidrogel en su estado de referencia está indicado en la Tabla anexo 1. En esta tabla se observan las modificaciones que sufren los geles, con respecto al diámetro del molde, como consecuencia del entrecruzamiento. Hay un ajuste respecto a las anteriores medidas del diámetro 4/6 al añadir los nuevos datos pero en general se mantienen en el mismo orden de magnitud.

Hay que destacar que el efecto de la dilatación que se encontró en el h-PVI polimerizado en el molde (4/6) de VB (Fig. 16), se observa ahora en todos hidrogel que se polimerizan en los moldes de vidrio de diámetro 2/4 (Tabla 23). Mientras que en

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

los moldes de vidrio, a medida que se aumenta el tamaño del diámetro del molde disminuye la dilatación que sufre el hidrogel, se puede decir que la contracción que sufren los hidrogeles polimerizados en los moldes de materiales orgánicos disminuye.

Molde/D <sub>i</sub>	Variación de D <sub>r</sub> respecto al diámetro interior					
	VA	VB	VS	N	T	PVC
2 mm	18,0	14,0	15,5	-11,0	-14,5	-34,5
4 mm	-2,8	1,8	-2,0	-6,0	-6,0	-8,8
6 mm	-4,7	-5,0	-4,7	-3,3	-7,2	-5,7

Tabla 23 Variación del diámetro de los hidrogeles en el estado de referencia respecto al diámetro interior del tubo usado como molde  $\Delta D_r$  (%).

Estos datos contrastan con la observación del desmoldeamiento de los hidrogeles, ya que al cortar el molde de PTFE 2/4, el tubo de h-PVI polimerizado sobresale por los bordes del tubo (Fig. 39). Como se ha visto en la Fig. 38A, en este molde la polimerización no es completa, y los datos de diámetro en el estado de referencia indican que cuando se polimeriza el hidrogel, no ocupa todo el diámetro del molde y parece que el tubo polimerizado de h-PVI sufriera una expansión en la dirección longitudinal. Esto también se observa cuando se polimeriza en los tubos 4/6 (Fig. 40).



Fig. 39. Fotografía en la que se puede observar el efecto de expansión longitudinal que sufre el h-PVI polimerizado en un molde de PTFE de diámetro 2/4.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

---



Fig. 40. Fotografía en la que se puede observar el efecto de expansión longitudinal que sufre el h-PVI polimerizado en un molde de PTFE de diámetro 4/6.

### 4.2.1.2 *Diámetro de los hidrogeles en su estado de máximo hinchamiento.*

Los diámetros de los hidrogeles en su estado de máximo hinchamiento son los que se recogen en la Tabla anexo 2. En esta tabla se vuelve a observar el efecto que ha tenido el molde en el hidrogel. Se vuelve a notar que hay una diferencia de hinchamiento que sugiere una diferencia de estructura.

Como se puede observar en la Fig. 41 en el que se comparan los diámetros en el estado de referencia vs estado de máximo hinchamiento, llaman la atención varias situaciones: la primera, que los valores del diámetro en el estado de referencia de los hidrogeles polimerizados en los moldes de vidrio de diámetro interno de 2 mm son superiores al tamaño del molde en el que han sido polimerizados, es decir que se da una expansión del hidrogel cuando se desmoldea, hecho que ya se observó en las primeras síntesis (diámetro interno de 4 mm) con el molde de vidrio básico. Segundo, en el h-PVI polimerizado en los moldes de nylon, teflón y PVC de 2 mm de diámetro interno, los valores de los diámetros de hidrogeles en el estado de máximo hinchamiento son muy próximos a los valores de los diámetros en el estado de referencia, mientras que en los polimerizados en los moldes de 4 mm esta proximidad en los valores, aunque menor, solo se da en los moldes de teflón y PVC. Tercero, en el mismo tipo de molde, la diferencia entre los diámetros de máximo hinchamiento respecto a los diámetros en el

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

estado de referencia se hace cada vez más grande a medida que el diámetro del molde aumenta.

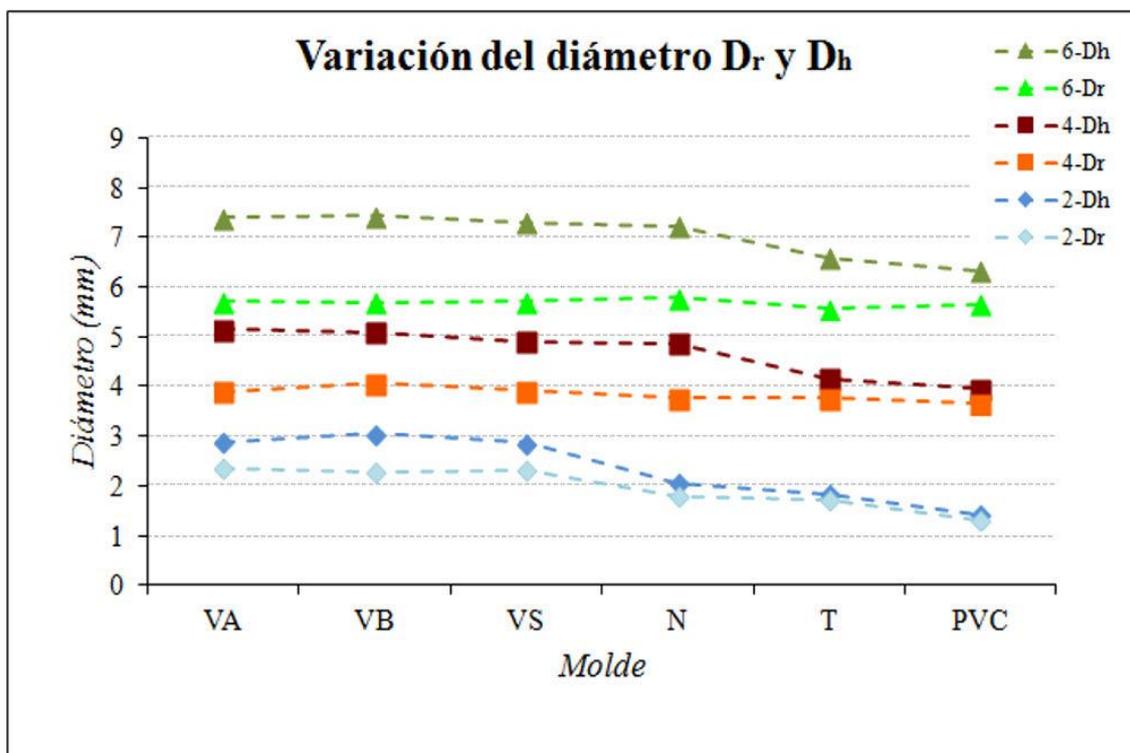


Fig. 41 Variación del diámetro de los gels en el estado de referencia y de máximo hinchamiento. Hidrogeles polimerizados en los moldes de 6 mm ▲, de 4mm ■, y de 2 mm ♦ de diámetro interno.

### 4.2.1.3 Diámetro de los hidrogeles en su estado seco.

Los valores de los diámetros de los hidrogeles en estado seco, están recogidos en la Tabla anexo 3, en ésta tabla también se observa el efecto que ha tenido el molde en el hidrogel y las modificaciones que ha sufrido el hidrogel en el entrecruzamiento.

Como se puede apreciar en la Fig. 42 ayudándonos de las líneas guías, una vez el hidrogel seco se observa que se han debido de producir modificaciones en su estructura. Al igual que lo expuesto anteriormente, dentro de un mismo diámetro se notan diferencias entre el gel polimerizado en moldes de diferentes materiales, pero estas diferencias se hacen más patentes cuando el diámetro interior del molde es menor, y las diferencias de diámetro disminuyen cuando el diámetro interior se incrementa.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

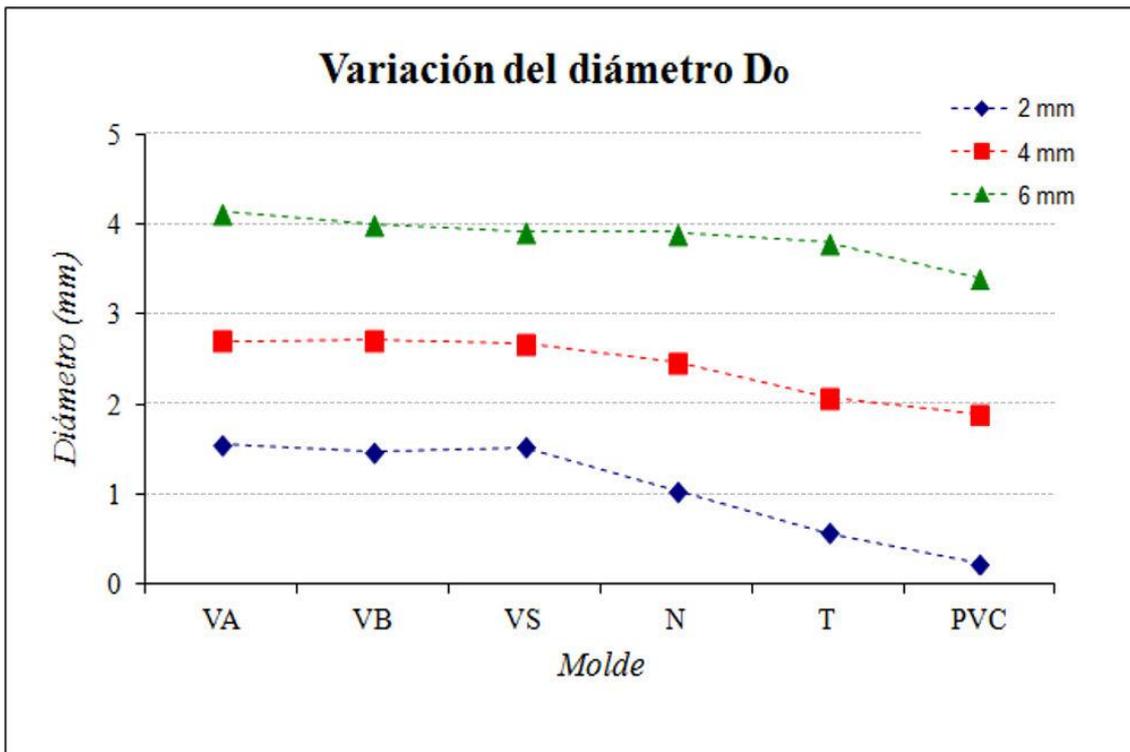


Fig. 42 Variación del diámetro de los geles en el estado de xerogel.

### 4.2.2 Masa de los hidrogeles.

Las masas de los hidrogeles en sus estados de referencia y de máximo hinchamiento se han determinado, tal y como se ha mencionado anteriormente, retirando suavemente el agua de la superficie del hidrogel con un papel de filtro, para contabilizar únicamente el agua retenida por el hidrogel. Todas estas medidas se han llevado a cabo en una balanza Mettler AE260.

Los valores de las masas obtenidas experimentalmente de los hidrogeles en su estado de referencia son las indicadas en la Tabla anexo 4. Los valores de las masas obtenidas para los hidrogeles en su estado de máximo hinchamiento son los que se recogen en la Tabla anexo 5. Y los valores obtenidos experimentalmente de las masas de los hidrogeles en su estado seco son los indicados en la Tabla anexo 6.

### 4.2.3 Grado de hinchamiento

Con los datos de  $m_o$  y  $m_h$  obtenidos experimentalmente por pesada de las pastillas en estado de xerogel y en el estado hinchado respectivamente y haciendo uso de la

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

ecuación (2) se obtuvieron los valores del grado de hinchamiento  $S$  que están en la Tabla 24 y representados en la Fig. 43.

En ella se puede apreciar nuevamente que el hinchamiento de los geles, que han sido polimerizados en moldes de vidrio, es similar. Sin embargo el grado de hinchamiento del h-PVI vuelve a ser mayor cuando se polimeriza en moldes de PVC y teflón, moldes que coinciden en tener los menores diámetros medidos en cualquiera de los estados. Si bien se puede apreciar una nueva tendencia, y es que el grado de hinchamiento en los moldes de materiales orgánicos (nylon, Teflón y PVC) va disminuyendo a medida que el diámetro interno del molde va aumentando. En los h-PVI polimerizados en materiales de vidrio modificados, se nota en menor medida una tendencia, ya sea por aumento o por disminución del grado de hinchamiento hacia valores de 4,60, valor que también se da en los h-PVI polimerizados en moldes de nylon.

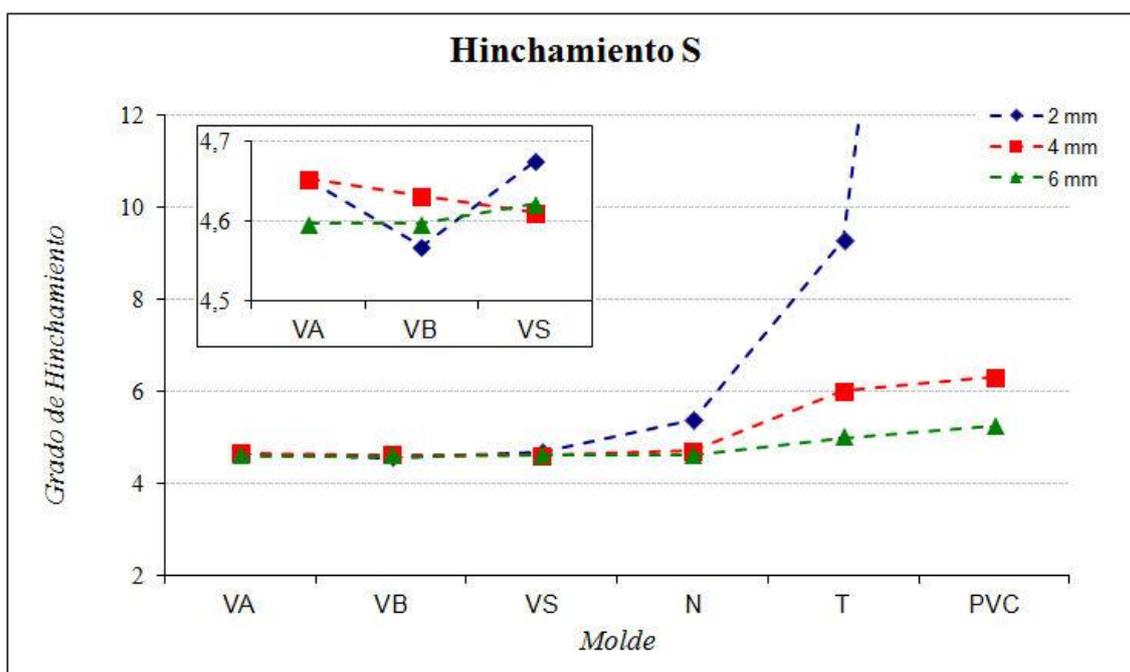


Fig. 43 Grado de hinchamiento obtenidas para el h-PVI polimerizados en los moldes de diferentes materiales y diferentes diámetros internos.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Hinchamiento S					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	$\bar{S}$	<b>4,65</b>	<b>4,57</b>	<b>4,67</b>	<b>5,38</b>	<b>9,29</b>	<b>34,30</b>
2	sd	0,09	0,08	0,10	0,18	1,05	15,50
4	$\bar{S}$	<b>4,65</b>	<b>4,63</b>	<b>4,61</b>	<b>4,71</b>	<b>6,01</b>	<b>6,31</b>
4	sd	0,04	0,05	0,20	0,28	0,73	0,50
6	$\bar{S}$	<b>4,60</b>	<b>4,60</b>	<b>4,62</b>	<b>4,62</b>	<b>5,00</b>	<b>5,25</b>
6	sd	0,04	0,01	0,03	0,03	0,19	0,05

Tabla 24. Datos del grado de hinchamiento de las muestras, los valores de las muestras se encuentran en la Tabla anexo 7.

En el trabajo mencionado de S. Hirotsu de 1992 el grado de hinchamiento está representado por la razón de hinchamiento  $\alpha$  definido por  $\alpha = L/L_0$ , donde L es el tamaño lineal del gel después del hinchamiento y  $L_0$  el valor en el momento de la gelificación [Hirotsu 1991, Hirotsu 1989] (Fig. 35). Evaluando el grado de hinchamiento lineal como  $\alpha = D_h/D_0$  y representando los valores obtenidos en función del diámetro del molde empleado (Fig. 44), podemos observar como la pared de los moldes tiene algún efecto especial sobre los valores obtenidos, especialmente cuando se utilizan moldes de diámetro pequeño de nylon y PVC. A medida que el diámetro del molde aumenta los valores del hinchamiento lineal tienden hacia un mismo valor, tal y como obtuvo Hirotsu.

$$\alpha = \frac{D_h}{D_0}$$

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

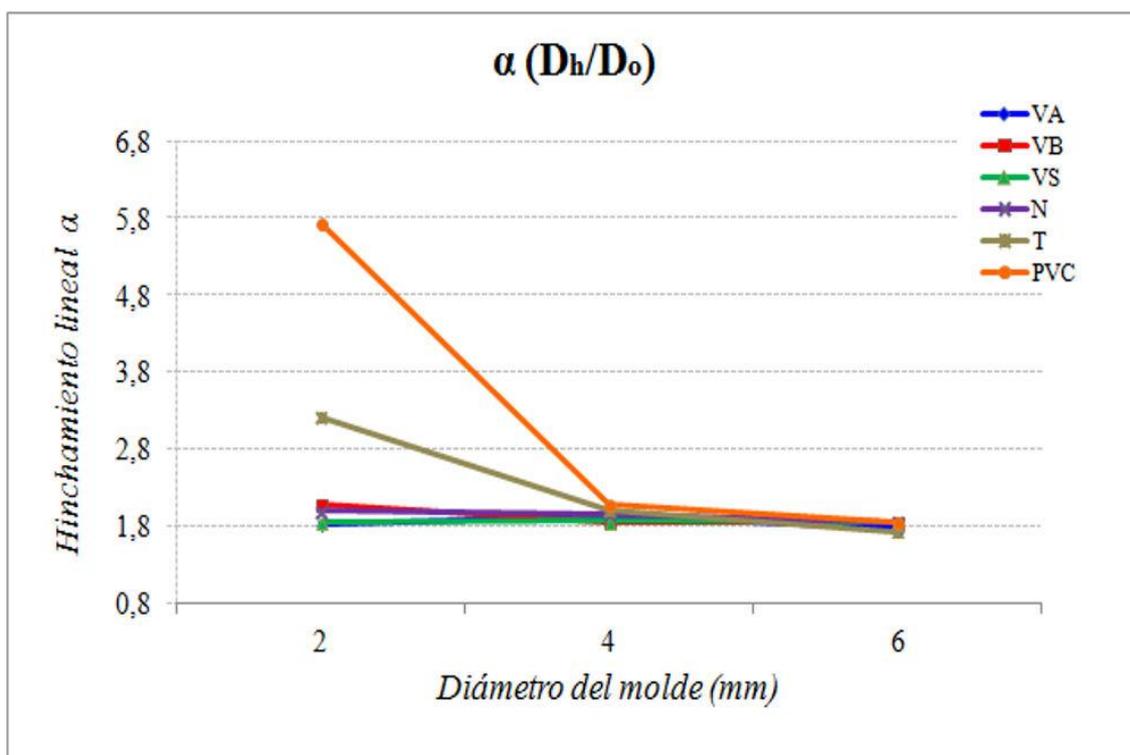


Fig. 44 Grado de hinchamiento lineal,  $\alpha = D_h/D_o$ , obtenido para el h-PVI polymerizados en los moldes de diferentes materiales y diferentes diámetros internos.

### 4.2.4 Fracción en volumen de polímero.

#### 4.2.4.1 $v_{2r}$ fracción en volumen de polímero en el estado de referencia.

La fracción en volumen de polímero en el estado de referencia calculado mediante la ecuación (5), obtenemos los resultados recogidos en la Tabla 25.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Fracción en volumen de polímero					
		$v_{2r}$					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	$\bar{v}_{2r}$	<b>0,310</b>	<b>0,341</b>	<b>0,301</b>	<b>0,194</b>	<b>0,089</b>	<b>0,043</b>
2	sd	0,001	0,009	0,031	0,012	0,004	0,005
4	$\bar{v}_{2r}$	<b>0,319</b>	<b>0,308</b>	<b>0,296</b>	<b>0,318</b>	<b>0,137</b>	<b>0,130</b>
4	sd	0,043	0,011	0,035	0,033	0,017	0,017
6	$\bar{v}_{2r}$	<b>0,312</b>	<b>0,315</b>	<b>0,301</b>	<b>0,279</b>	<b>0,198</b>	<b>0,176</b>
6	sd	0,002	0,006	0,009	0,001	0,008	0,002

Tabla 25. Datos de la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

Como se puede observar, la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia mantiene la misma tendencia que se ha visto en el capítulo 3. El valor de  $v_{2r}$  para los h-PVI polimerizados en los materiales de vidrio es mayor que cuando se polimeriza en los moldes hidrófilos, y además parece que el diámetro del molde no ejerza una influencia clara ya que todos ellos tienden a un valor de 0.30-0.32. En cambio en los moldes de PTFE y PVC el valor de  $v_{2r}$  aumenta a medida que aumenta el diámetro del tubo.

### 4.2.4.2 $v_{2h}$ , fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento.

Los datos de la fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento, se recogen en la Tabla 26.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Fracción en volumen de polímero					
		$v_{2h}$					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	$\bar{v}_{2h}$	<b>0,150</b>	<b>0,153</b>	<b>0,152</b>	<b>0,134</b>	<b>0,084</b>	<b>0,028</b>
2	sd	0,002	0,002	0,002	0,003	0,008	0,010
4	$\bar{v}_{2h}$	<b>0,150</b>	<b>0,152</b>	<b>0,155</b>	<b>0,150</b>	<b>0,124</b>	<b>0,119</b>
4	sd	0,001	0,002	0,005	0,007	0,011	0,008
6	$\bar{v}_{2h}$	<b>0,151</b>	<b>0,153</b>	<b>0,154</b>	<b>0,152</b>	<b>0,144</b>	<b>0,139</b>
6	sd	0,001	0,000	0,001	0,000	0,004	0,001

Tabla 26. Datos de la fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento obtenida a partir de medidas de masas.

La comparación entre la Tabla 25 y la Tabla 26 vuelve a indicar que la fracción en volumen de los hidrogeles de h-PVI polimerizado en los moldes halogenados más pequeños, es prácticamente igual en el estado de referencia que en el estado de máximo hinchamiento, aunque cuando el h-PVI se polimeriza en los moldes de 6 mm la diferencia entre las dos fracciones en volumen aumenta (ver Fig. 45).

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

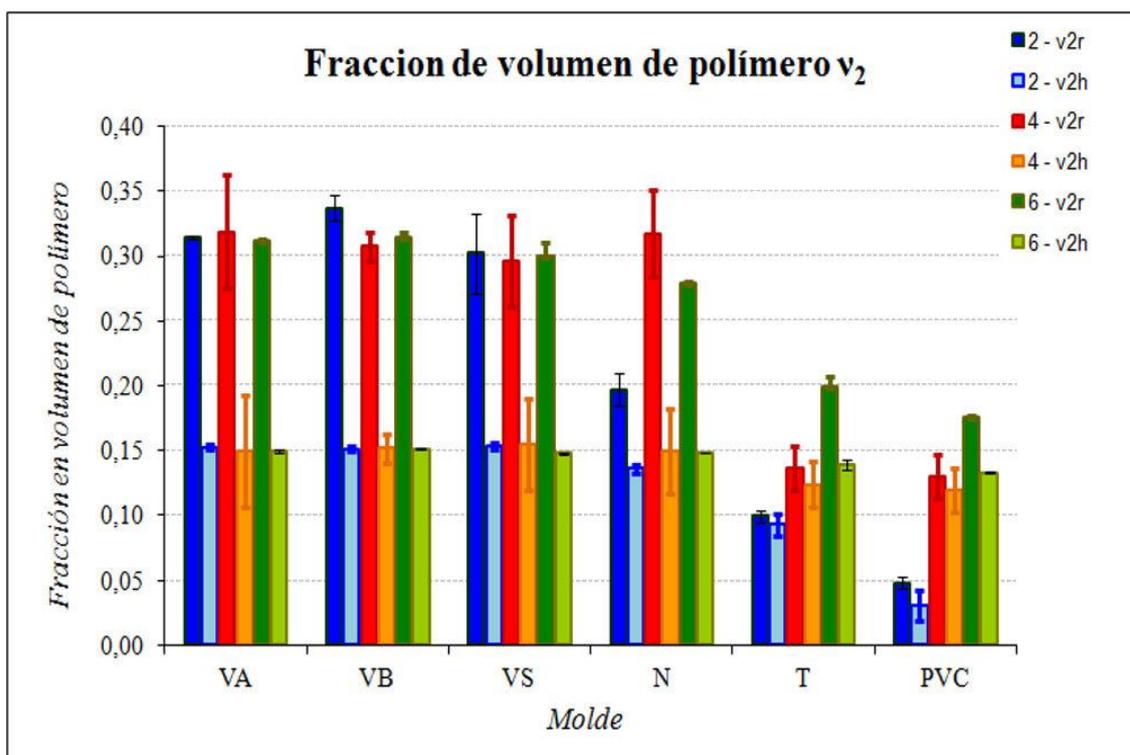


Fig. 45 Evolución de la fracción de volumen de polímero en el estado de referencia con la variación de diámetros.

### 4.2.5 Densidad efectiva de nudos

La densidad efectiva de nudos calculada a partir de medidas de masa, mediante la ecuación de Flory-Rehner modificada por Peppas y Merrill, y considerando que los nudos son tetrafuncionales, se observa en la Tabla 27, y los datos están representados en la Fig. 46.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	$v_e$ (P-M) (mol/L)					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	$\bar{v}_e$ (PM) (mol/L)	<b>0,104</b>	<b>0,103</b>	<b>0,114</b>	<b>0,116</b>	<b>0,068</b>	<b>0,011</b>
2	sd	0,004	0,002	0,006	0,002	0,015	0,009
4	$\bar{v}_e$ (PM) (mol/L)	<b>0,103</b>	<b>0,110</b>	<b>0,121</b>	<b>0,108</b>	<b>0,148</b>	<b>0,134</b>
4	sd	0,012	0,001	0,010	0,003	0,024	0,012
6	$\bar{v}_e$ (PM) (mol/L)	<b>0,106</b>	<b>0,109</b>	<b>0,114</b>	<b>0,119</b>	<b>0,140</b>	<b>0,141</b>
6	sd	0,002	0,001	0,004	0,001	0,006	0,002

Tabla 27. Densidad efectiva de nudos calculada mediante la ecuación modificada por Peppas y Merrill. Obtenida a partir de medidas de masas.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

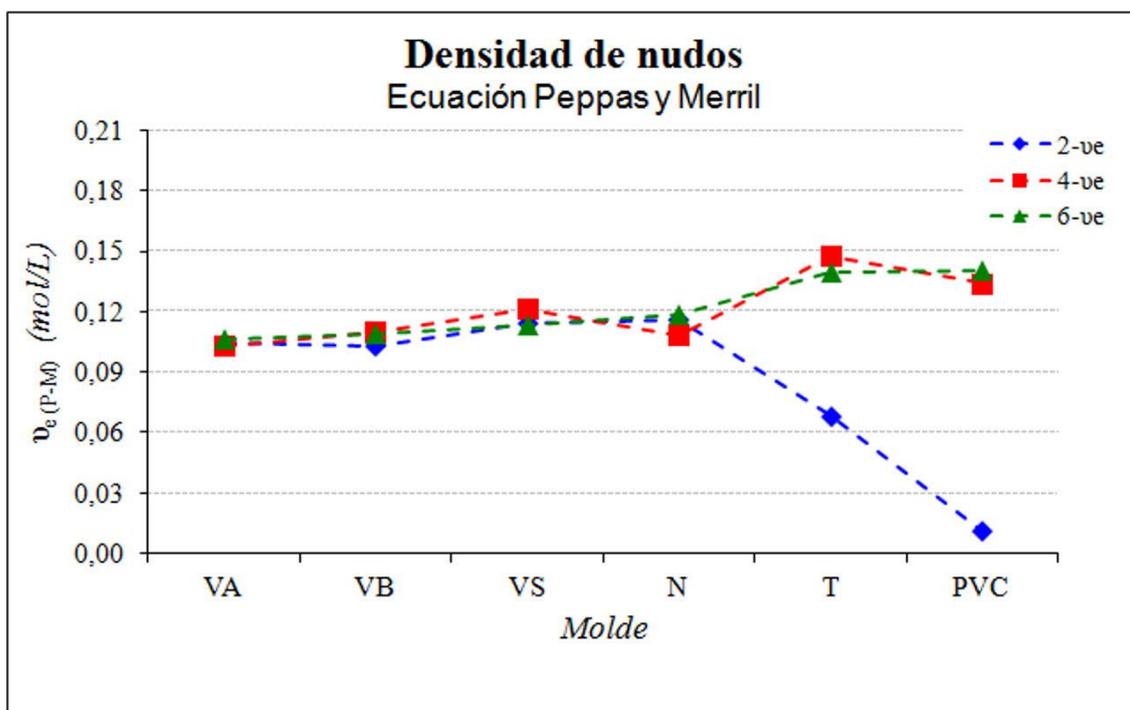


Fig. 46 densidad de nudos de los hidrogeles de PVI usando las fracciones en volumen calculas experimentalmente de las masas de los estados relajado, máximo hinchamiento y xerogel.

Como se puede observar en la Fig. 46, la densidad de nudos empleando la ecuación conocida como de Peppas-Merril, está modificada por el tipo del material del molde que se emplea y por el diámetro interior del mismo, dando los valores más altos para los hidrogeles de h-PVI polimerizados en los moldes de PTFE y PVC, con la excepción de los polimerizados en estos mismos moldes pero con diámetro de 2 mm de diámetro que tienen los valores más bajos.

### 4.3 TAMAÑO DE LAS MUESTRAS.

Con las observaciones detectadas y que se han mencionado al desmoldear los hidrogeles, cuando se midieron los trozos de PVI utilizados como muestras, no sólo se midieron los diámetros, sino que también se midieron las longitudes en cada uno de los estados, llamando  $L_h$  y  $L_o$  a las longitudes de las muestras en el estado de máximo hinchamiento y estado xerogel respectivamente. Con estas medidas y las fotografías realizadas a las muestras, podemos hacer una comparación de la situación de cómo quedan las muestras. Varias de estas comparaciones se pueden observar en las Fig. 47 y Fig. 48. En estas fotografías podemos observar que cuando usamos los moldes de PTFE y PVC, el hidrogel en el estado de referencia además de tener prácticamente el mismo diámetro que en el estado de máximo hinchamiento, la longitud que tienen estas muestras cuando se polimerizan en los moldes de menor tamaño, es mayor que cuando están en el estado de máximo hinchamiento.

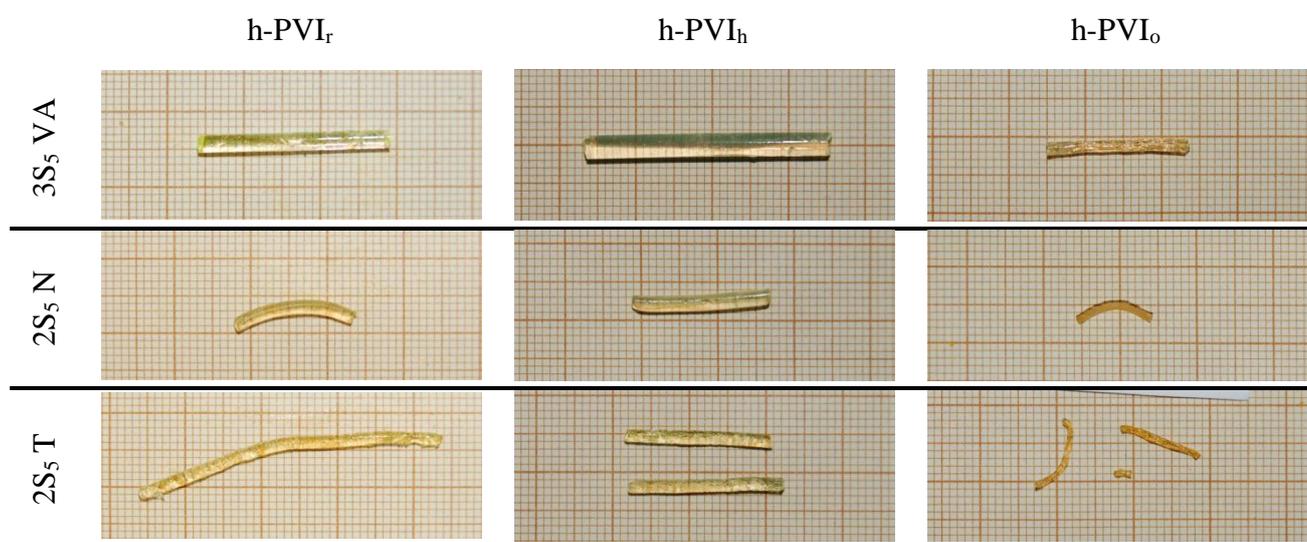


Fig. 47. Fotografías de muestras polimerizadas en moldes de diámetro 2 mm para determinación de las dimensiones.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

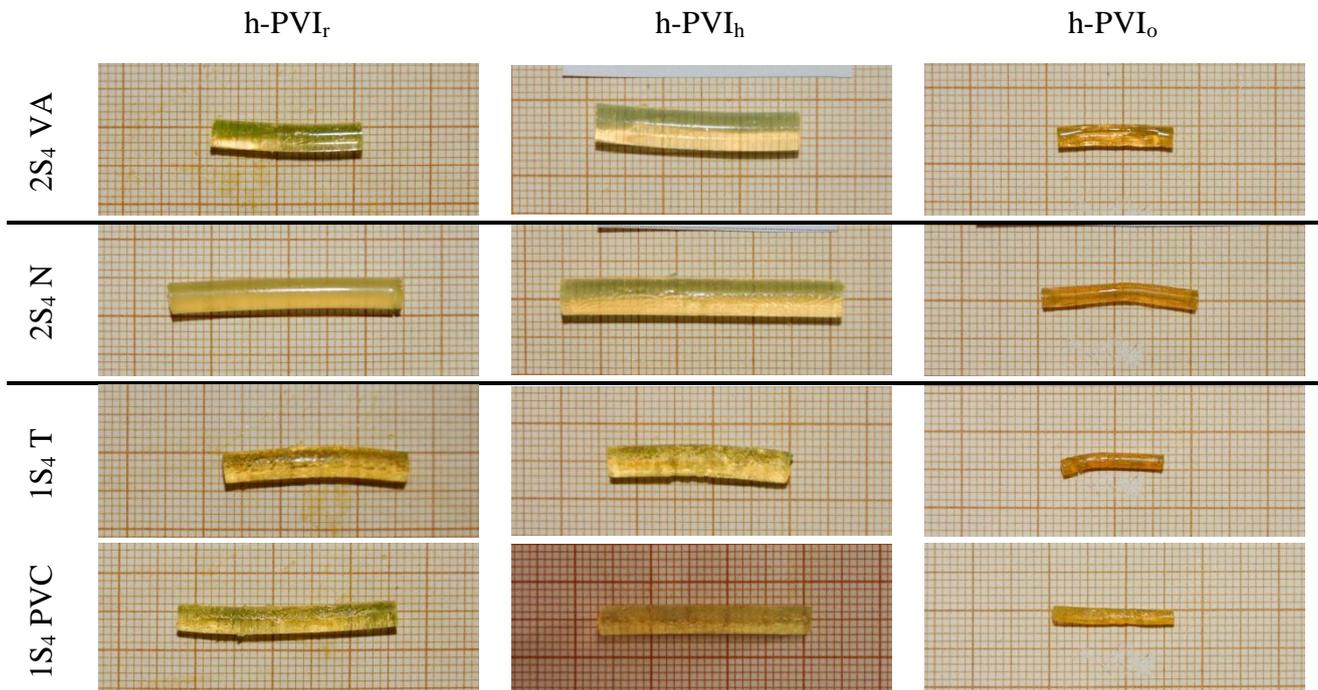


Fig. 48. Fotografías de muestras polimerizadas en moldes de diámetro 4 mm para determinación de las dimensiones.

Teniendo las medidas de las muestras de hidrogeles, es fácil recrear un esquema en el cual se superpongan los tres estados por los que pasa el hidrogel para poder comparar sus dimensiones y de esta forma tener una visión más exacta de cómo quedan los hidrogeles. Estos esquemas se pueden examinar en las siguientes figuras: en la Fig. 49 se puede apreciar que, según estos esquemas, en los moldes polimerizados en moldes de vidrio ácido el volumen de hidrogel en el estado de referencia, es intermedio al estado de máximo hinchamiento como al estado de xerogel, tanto en diámetro como en longitud y que casi sigue un comportamiento isotrópico. En la Fig. 50, en el que se pueden comparar los esquemas del PVI polimerizado en moldes de PTFE, se pueden apreciar dos cosas ya mencionadas: la primera, que para el PVI en el estado de referencia el diámetro  $D_r$  es aproximadamente el mismo que el diámetro en el estado de máximo hinchamiento, y la segunda, que la longitud  $L_r$  es mayor que la  $L_h$ , como ya se había mencionado antes, efectos que van disminuyendo a medida que el diámetro interior del molde aumenta.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

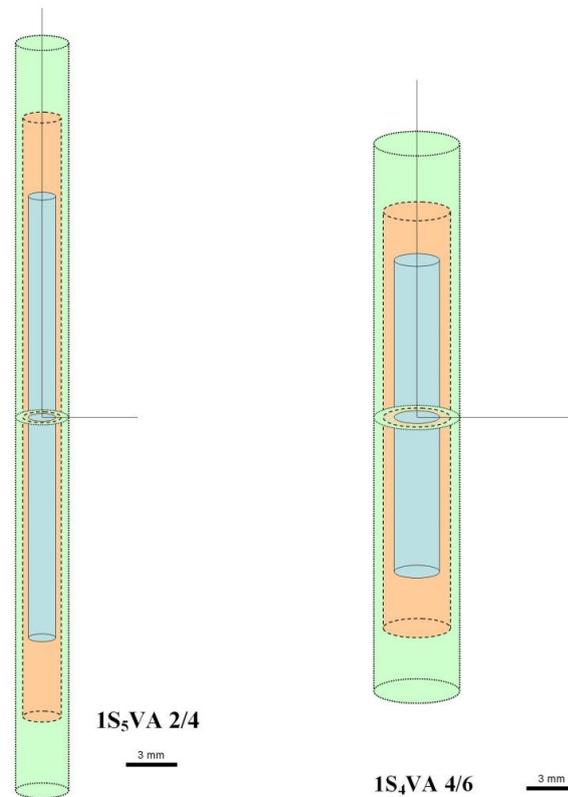


Fig. 49 Esquema de la modificación de una muestra de PVI polimerizada en vidrio ácido cuando pasa de un estado de referencia al estado de máximo hinchamiento después al estado de xerogel.

Si observamos con mayor detenimiento estos esquemas encontramos que los hidrogeles no siguen la condición de isotropía generalmente aceptada para el hinchamiento de los hidrogeles. La **isotropía**, (cuya etimología está en las raíces griegas ἴσος [isos], equitativo o igual, y τρόπος [tropos], medio, espacio de lugar, dirección), “es la característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección” [RAE 2012]. Es decir, se refiere al hecho de que ciertas magnitudes vectoriales conmensurables, dan resultados idénticos con independencia de la dirección escogida para dicha medida. Cuando una determinada magnitud no presenta isotropía decimos que presenta anisotropía. El esquema del comportamiento isotrópico se puede apreciar en la Fig. 51.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

---

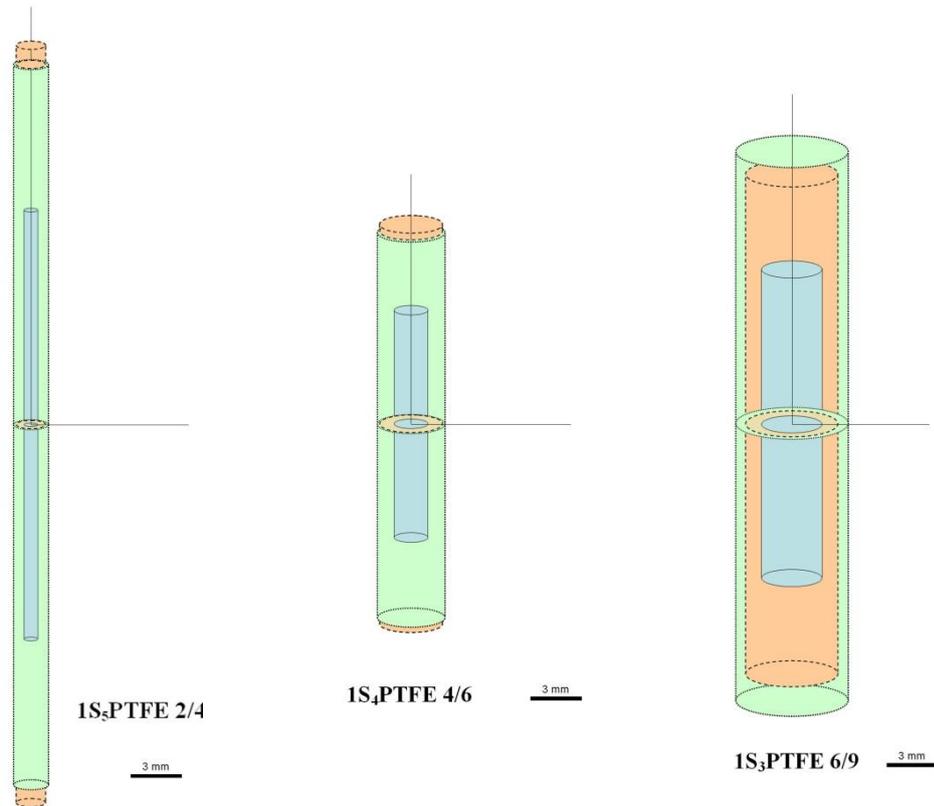


Fig. 50 Esquema de la modificación de una muestra de PVI polimerizada en teflón cuando pasa de un estado de referencia al estado de máximo hinchamiento después al estado de xerogel.

Definimos  $\lambda_L$  y  $\lambda_D$  como la dilatación longitudinal y transversal de la muestra hinchada, con respecto a su estado seco, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\lambda_L = L_h/L_o$$

$$\lambda_D = D_h/D_o$$

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

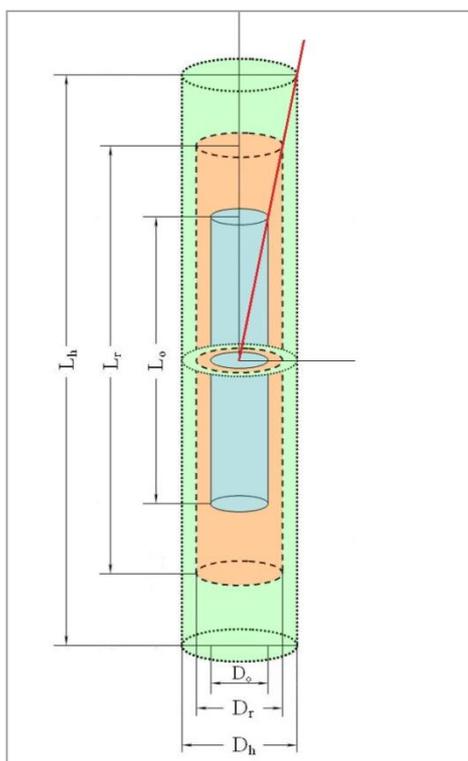


Fig. 51 Esquema de la modificación de un tubo con un comportamiento isotrópico..

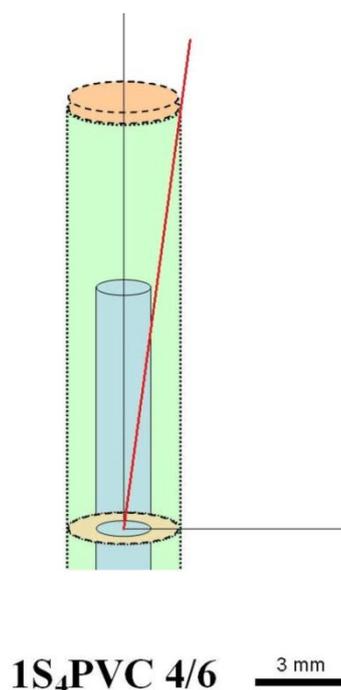


Fig. 52 Esquema de la desviación que se encuentra en un hinchamiento de un hidrogel polimerizado en molde de PVC (4/6) mostrando el comportamiento anisotrópico.

$\varnothing_{int}$ (mm)	VA		VB		VS		N		T		PVC	
	$\lambda_D$	$\lambda_L$										
2	1,93	1,66	2,07	1,69	2,02	1,71	1,99	1,35	2,84	1,53	4,64	-
4	1,86	1,65	2,00	1,70	1,95	1,77	1,96	1,67	2,01	1,75	2,27	1,67
6	1,81	1,75	1,84	1,85	1,90	1,79	1,83	1,71	1,78	1,83	1,95	1,85

Tabla 28 Valores obtenidos de la dilatación transversal y longitudinal de los hidrogeles de PVI polimerizados en diferentes tubos de diferentes materiales y diámetros internos (2, 4, 6 mm).

Tabulando los datos obtenidos (Tabla 28), podemos observar cómo la dilatación transversal (normal al eje del cilindro) es mayor que la dilatación longitudinal (paralela al eje del cilindro), es decir, el hinchamiento no se produce de forma isotrópica, sino que se produce una anisotropía. Esta anisotropía se puede evaluar usando el cociente

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

$\lambda_D/\lambda_L$ . De esta manera, cuando se produce el hinchamiento de forma isotrópica, las dos dilataciones transversal y longitudinal deben ser iguales y por tanto este cociente debe ser igual a la unidad. Cualquier desviación de la unidad es indicativo de una isotropía. De esta forma en la Fig. 53, podemos apreciar que con los moldes de diámetro interior 6 mm la relación  $\lambda_D/\lambda_L$  es de aproximadamente 1, el valor que corresponde a la dilatación isotrópica, pero con moldes de diámetro 4 mm, y más aún con los moldes de diámetro 2 mm, la relación  $\lambda_D/\lambda_L$  es mayor que 1.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	$\lambda_D/\lambda_L$					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2		1,16	1,23	1,18	1,52	1,86	-
4		1,13	1,18	1,10	1,17	1,15	1,36
6		1,04	0,99	1,06	1,07	0,97	1,06

Tabla 29. Datos obtenidos de la razón entre la dilatación transversal respecto a la dilatación longitudinal de los hidrogeles de PVI obtenidos en los moldes cilíndricos de diferentes materiales y diferente diámetro interno (2, 4, 6 mm).

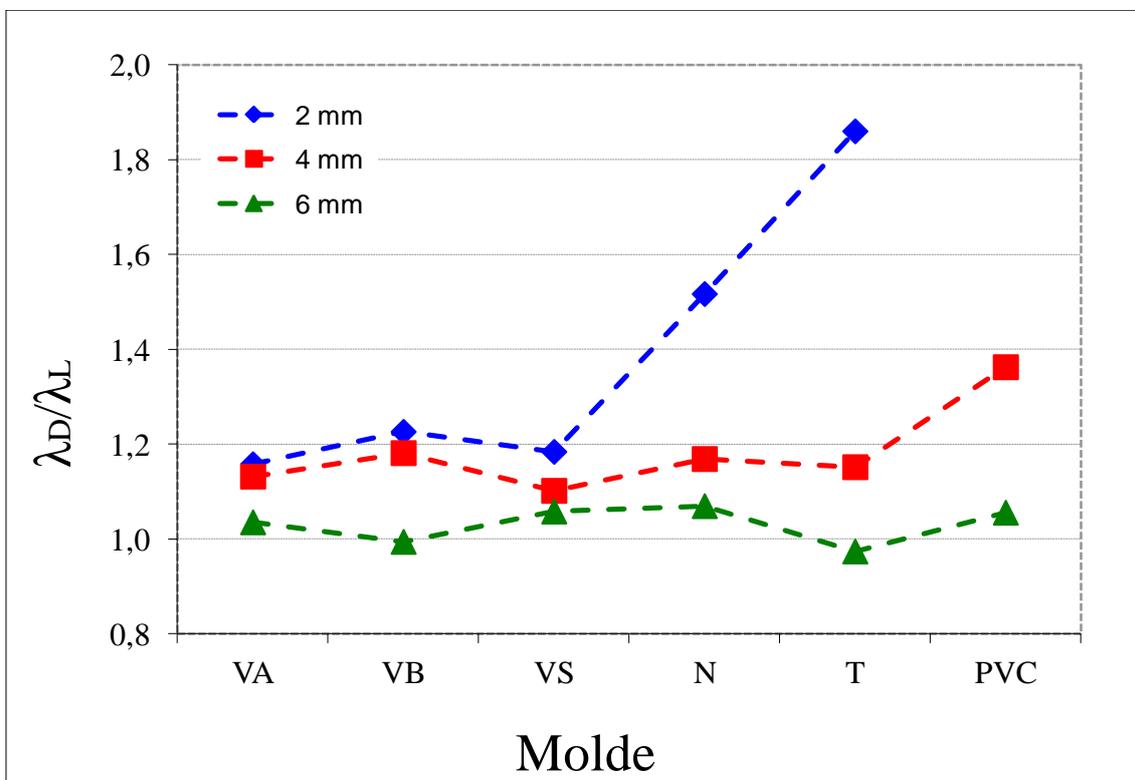


Fig. 53 Gráfico mostrando la razón entre la dilatación transversal respecto a la dilatación longitudinal de los hidrogeles de PVI obtenidos en los moldes cilíndricos de diferentes materiales y diferente diámetro interno (2, 4, 6 mm).

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

La anisotropía es mayor en los geles obtenidos en teflón y PVC, pero también está presente en los geles obtenidos en los otros materiales. Por ejemplo, la relación  $\lambda_D/\lambda_L$  es un 20% mayor que 1 en los tres vidrios, por lo tanto, podemos considerar que el hinchamiento anisotrópico tiene un carácter más general y no sólo se detecta con los moldes de teflón y PVC sino que se detecta también con los otros materiales utilizados en los moldes. Ejemplos de estos comportamientos se pueden ver en las Fig. 54 y Fig. 55, en las que se han superpuesto fotografías de geles de PVI en estado hidratado y en estado seco, polimerizado en moldes de nylon de diámetro interior 2 mm y 6 mm, respectivamente, y donde se pueden observar como  $\lambda_D > \lambda_L$ .

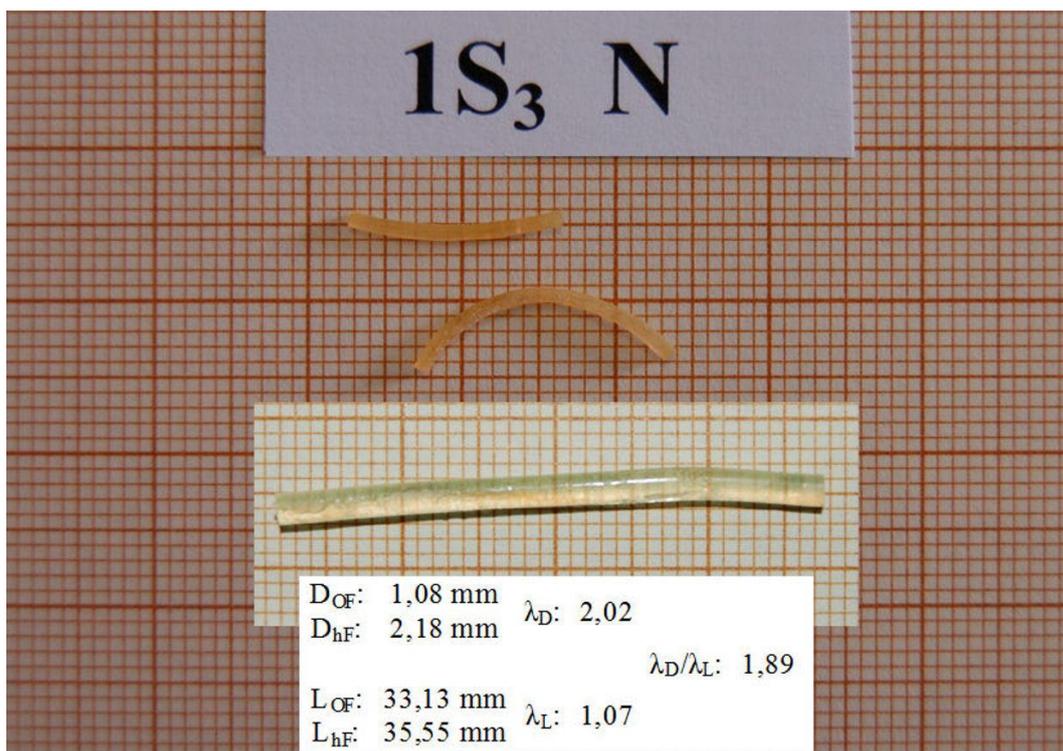


Fig. 54. Fotografías de de la misma muestra de h-PVI en estado hidratado y en estado seco, polimerizada en moldes de nylon de 2 mm de diámetro interior.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

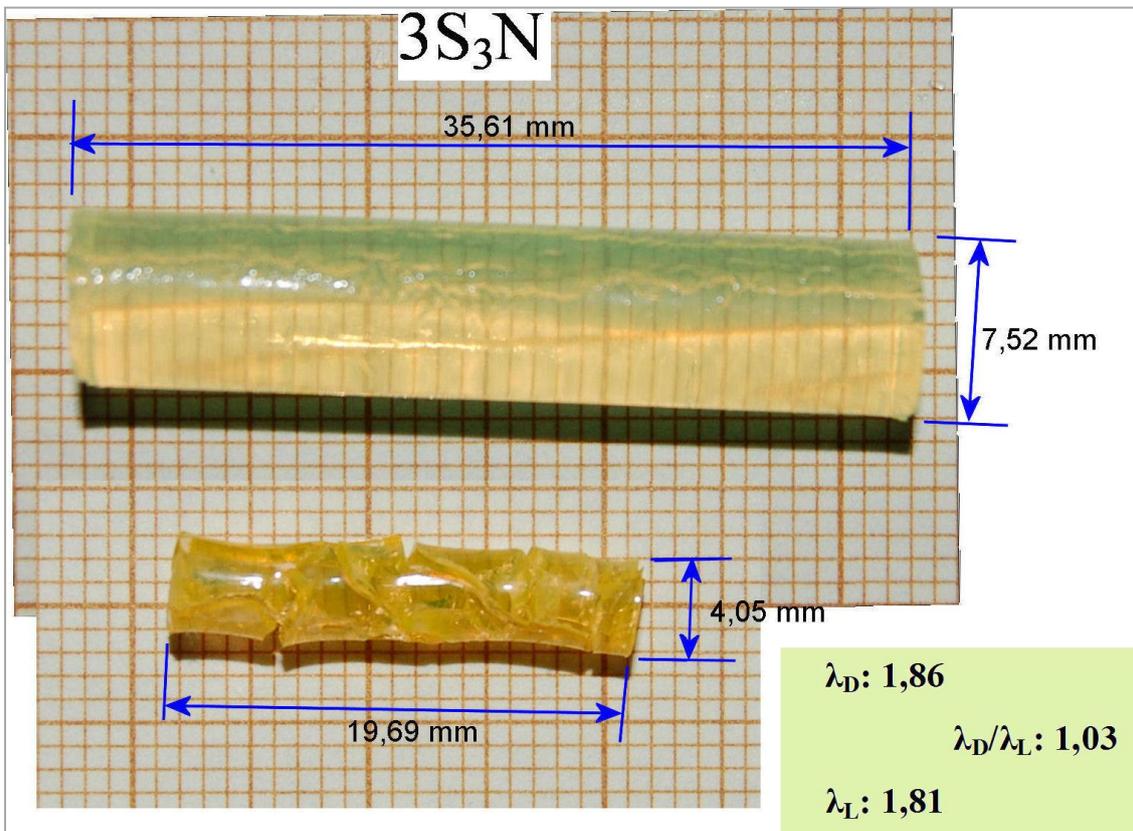


Fig. 55. Fotografías de la misma muestra de h-PVI en estado hidratado y en estado seco, polimerizada en moldes de nylon de 6 mm de diámetro interior.

El que el hinchamiento sea anisotrópico es sorprendente. Puede ser debido a la falta de homogeneidad del gel en la dirección transversal. Vemos que en las imágenes de microscopía que la pared del molde induce una capa superficial diferenciada que envuelve el gel lateralmente (Capítulo 8). Tal capa superficial parece que se hincha en mayor medida que la mayor parte del gel, de acuerdo con  $\lambda_D > \lambda_L$ . En apoyo de esta idea es el hecho de que tal anisotropía del hinchamiento disminuye a medida que aumenta el diámetro del molde, es decir, a medida que la envolvente lateral pierde peso contra la mayor parte del gel. Con una simple operación geométrica podemos calcular la razón entre la superficie interior del molde respecto al volumen interior del molde, y ver que disminuye desde 2 a  $0,5 \text{ mm}^{-1}$  cuando pasamos de un molde con un diámetro interior de 2 a 8 mm respectivamente.

## INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL MOLDE (DISTINTO DIÁMETRO).

---

Todo el h-PVI que hemos polimerizado tienen en común, además de la mezcla de polimerización, la forma del molde empleado para llevarla a cabo. La forma es un cilindro largo y estrecho que tiene una estructura asimétrica, la razón de la longitud del cilindro respecto a los diámetros internos utilizados es: 50, 25, 16,7 y 12,5 para los diámetros 2, 4, 6 y 8 mm respectivamente.

La mayor parte de la solución de polimerización está en contacto directo con la pared lateral de este cilindro, o a una distancia corta de la misma. Esta pared lateral es una restricción que limita la difusión de los reactivos y el avance de la polimerización en la dirección normal a dicha pared. Se ha informado de que los geles en contacto con limitaciones rígidas se hinchan de forma no homogénea en agua [Suo 2008 y 2009], pero esto no da ninguna explicación clara de nuestros resultados, ya que la situación aquí no es la misma. Nuestro gel no está en contacto con la restricción en el momento del hinchamiento, en cambio, está limitado en el momento en que se está formando. Si, debido a esta limitación durante el tiempo de reacción, se desarrolla una película de polímero empobrecido cerca de la pared, entonces podríamos justificar por qué el hinchamiento del gel es mayor a través de su envoltura lateral, ya que un mayor hinchamiento se correlaciona con una concentración inferior de polímero en el momento del entrecruzamiento, como se explicó anteriormente. Esta explicación debe ser válida para todos los materiales que forman la pared del molde, incluyendo el vidrio. Pero, cuando estudiamos  $T_g$  del gel obtenido en el vidrio, no vimos diferencias apreciables entre las partes externas e internas del gel (ver Análisis térmico.).



---

**5 MOJABILIDAD DE LAS  
SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL  
OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED  
DEL MOLDE.**

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---

*“The heterogeneous structure formation of hydrogel on hydrophobic substrate is explained in terms of the retardation of the radical polymerization by residual oxygen trapped at the hydrophobic surface.”*

Y. Osada 2002

*J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3073-3081

## 5.1 INTRODUCCIÓN.

Uno de los problemas que nos encontramos al analizar la influencia del molde en la polimerización, es que si el molde influye, éste tiene que estar obligatoriamente en contacto con la mezcla de reacción. Es decir, la mezcla de reacción debe mojar la superficie del molde.

### 5.1.1 Mojabilidad.

No todos los líquidos mojan por igual todas las superficies. Cuando se coloca una gota de líquido sobre una superficie sólida ideal, es decir, que sea rígida, plana, químicamente homogénea, insoluble, y no reactiva [Osada 2002a], la gota puede extenderse completamente sobre la superficie mojándola totalmente o, lo que es más posible, permanecer como tal gota con un ángulo de contacto definido con la superficie sólida.

El tipo de mojado para una determinada triada sólido-líquido-gas queda caracterizado por el ángulo de contacto  $\theta$  que forma la gota al ser depositada sobre la superficie del líquido, Fig. 56. Este ángulo está definido por la tangente al líquido en el punto de unión del aire/líquido/sólido y la línea continua a través de la base de la gota líquida donde hace contacto con el sólido.

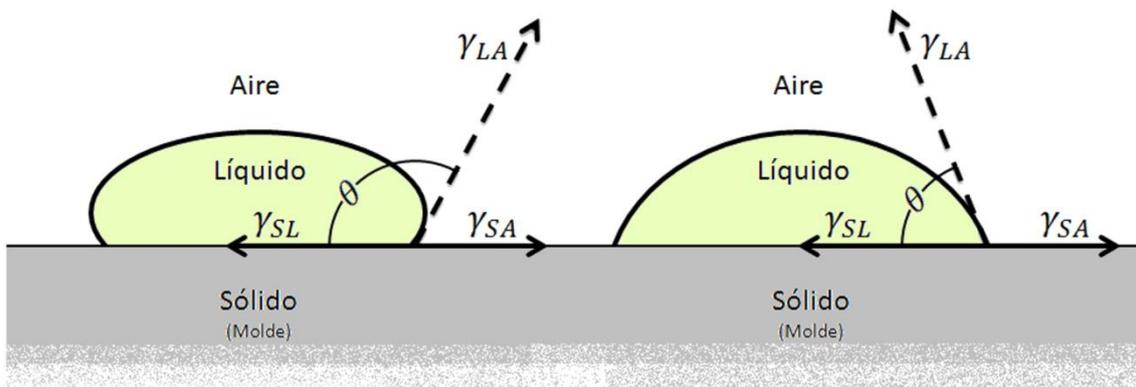


Fig. 56 Ángulo de contacto de un líquido con una superficie sólida plana.

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---

Las líneas de fuerza que actúan a lo largo de la línea de intersección son las tensiones superficiales del líquido en equilibrio con el aire circundante; ( $\gamma_{LA}$ ), la tensión superficial sólido/aire ( $\gamma_{SA}$ ) y la tensión superficial sólido/líquido ( $\gamma_{SL}$ ). La tensión superficial es la fuerza que tiende a disminuir la superficie de un líquido. Consideraciones geométricas simples esquematizadas en la Fig. 56 hacen que exista una relación básica entre  $\theta$  y la tensión superficial del sólido y del líquido en contacto con el aire,  $\gamma_{LA}$  y  $\gamma_{SA}$  respectivamente, y del sólido en contacto con el líquido  $\gamma_{SL}$  [Young 1805]:

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SL} = \gamma_{LA} \cos\theta$$
$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}}$$

El líquido moja completamente al sólido si el ángulo de contacto es cero y sólo lo hace parcialmente si no lo es. Una ausencia completa de mojado implica un ángulo de contacto de  $180^\circ$ , lo cual es una situación irreal puesto que requiere que  $\gamma_{LA} = \infty$ . Algunos autores relacionan un valor de  $\theta < 90^\circ$  con el mojado y  $\theta > 90^\circ$  con el no mojado (Fig. 56). Esta misma clasificación cuando el líquido es agua da lugar a superficies hidrófilas y superficies hidrófobas.

Si  $\theta < 90$ : existe mojado  $\rightarrow$  superficie hidrófila.

Si  $\theta > 90$ : existe repelencia  $\rightarrow$  superficie hidrófoba.

### 5.1.1.1 Incertidumbre del ángulo de contacto.

Lord Rayleigh señaló que en la medición del ángulo de contacto que forma un líquido con una superficie sólida existe una incertidumbre ya que la magnitud de  $\theta$  a menudo depende de si previamente a la medición, la fase líquida estaba avanzando o retrocediendo sobre la fase sólida [Rayleigh 1890]. En la práctica no es común obtener un único ángulo de contacto, lo que se observa es un intervalo de valores para los ángulos de contacto que se corresponden con estados metaestables de la energía libre del sistema. Los ángulos de contacto máximo y mínimo de este intervalo se denominan ángulo de avance ( $\theta_{AV}$ ) y ángulo de retroceso ( $\theta_{RE}$ ). Esta diferencia entre los ángulos máximos y mínimos de contacto medidos en el mismo sistema se denomina “*histéresis del ángulo de contacto*”, [Sulman 1920].

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---

Un requisito fundamental que influye en el ángulo de contacto es la uniformidad de la superficie, las causas principales que afectan a esta uniformidad son:

- los métodos de pretratamiento particular que se han usado en la preparación de las superficies sólidas del molde, ya que el estado en el que se encuentra una superficie sólida depende de todos los procesos a los que ha sido sometida durante su preparación [Bartell 1933].
- la rugosidad de la superficie del molde [Wenzel 1936].
- y la heterogeneidad química del molde [Cassie 1944].

### 5.1.1.2 Rugosidad.

Wenzel [1936] modifica la ecuación de Young suponiendo que la rugosidad aumenta la superficie del sólido y por tanto las tensiones superficial de sólido/líquido y sólido/aire quedan afectadas por un factor  $r$ , que denomina coeficiente de rugosidad de la superficie, de modo que las tensiones superficiales son ahora tensiones superficiales eficaces que se convierten en  $r\gamma_{SL}$  y  $r\gamma_{SA}$ . Mediante sustitución directa en la ecuación de Young obtenemos:

$$r(\gamma_{SA} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LA} \cos\theta_r$$

donde  $\theta_r$  es el ángulo de contacto aparente o de la superficie rugosa. El *factor de rugosidad*  $r$  se define como la relación entre el área de la superficie real de contacto respecto al área de una superficie lisa que tienen la misma forma y dimensiones geométricas [Wenzel 1949]:

$$r = \frac{\text{superficie real}}{\text{superficie teórica}} = \frac{\cos\theta_r}{\cos\theta}$$

Esta expresión es de validez general porque para superficies lisas,  $r$  es igual a 1, derivándose la ecuación de Young. También esta ley permite explicar ciertas observaciones experimentales que muestran cómo la rugosidad aumenta el carácter hidrófilo o hidrófobo del mojado. Puesto que  $r$  es siempre mayor que 1, se deduce que:

Si  $\theta < 90^\circ$  (superficie hidrófila)  $\rightarrow \theta_r < \theta \rightarrow$  la superficie rugosa muestra un carácter más hidrófilo que la superficie lisa.

Si  $\theta > 90^\circ$  (superficie hidrófobo)  $\rightarrow \theta_r > \theta \rightarrow$  la superficie rugosa muestra un carácter más hidrófobo que la superficie lisa.

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

### 5.1.1.3 Heterogeneidad química.

Cassie y Baxter [1944] extienden el análisis de Wenzel a las superficies porosas, deduciendo una ecuación análoga a la obtenida por Wenzel. Shuttleworth y Bailey [1948] fueron los primeros en demostrar que la rugosidad por sí sola podría ser responsable de la histéresis del ángulo de contacto, independientemente de la homogeneidad química de la superficie. Su trabajo condujo a dos importantes conocimientos: a) que una gota de líquido de avance sobre una superficie no significa necesariamente una configuración de mínima energía, sino que podrían existir configuraciones metaestables, y b) que para los ángulos de contacto muy altos y/o superficies de contacto muy rugosas puede ocurrir que el líquido descansa sobre la parte superior de las asperezas superficiales y no penetre en la rugosidad.

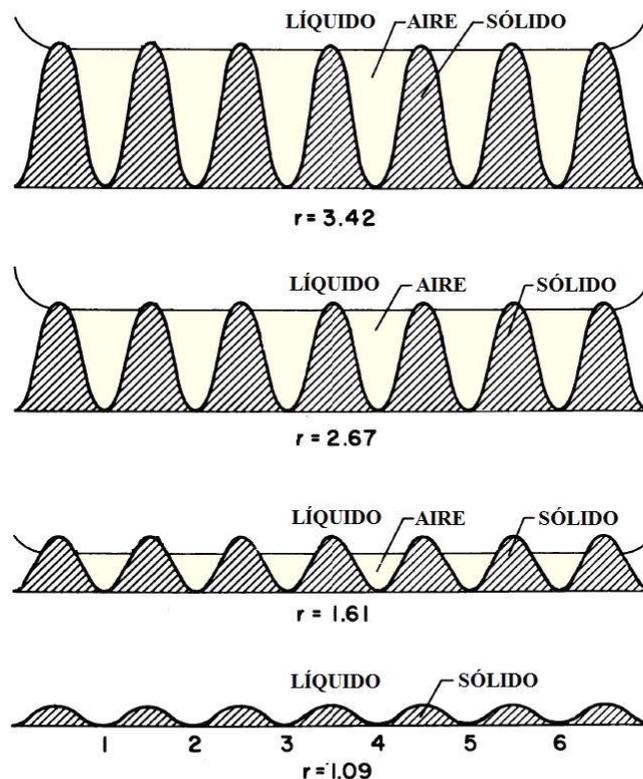


Fig. 57 Esquemas de la sección transversal de las superficies idealizadas para diversas rugosidades. Modificado de Johnson y Dettre [Johnson 1964].

Para este trabajo, es la segunda conclusión a la que llegan Shuttleworth y Bailey sobre el efecto de la rugosidad de la superficie en la mojabilidad la que tiene una mayor

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---

importancia, ya que si la mezcla de reacción no penetra en las rugosidades de la superficie del molde, se forma lo que se denomina una superficie compuesta. Esta situación se ilustra en la Fig. 57, adaptado del trabajo de Johnson y Dettre [Johnson 1964], en la que de forma visual se pueden intuir dos de las consecuencias del efecto del molde sobre la mojabilidad, que se han tratado previamente:

La primera, según el análisis de Wenzel se predice que si el interior de los tubos es más rugoso de lo habitual se debe notar un efecto mayor del molde sobre la polimerización, ya que cuando se emplean moldes hidrófobos (Vidrio silanizado, PTFE, PVC), los contactos entre la mezcla de reacción y las paredes del molde son más hidrófobos que si las paredes del tubo fueran lisas totalmente. La rugosidad de la pared del molde potencia el efecto del molde.

Y la segunda, que debe quedar aire residual cuando se llenan los tubos con la mezcla de reacción. Esta consecuencia ha sido tratada por Osada y col. [2002a] que llevando a cabo un tratamiento tanto teórico como experimental, explican los efectos que las superficies rugosas de los moldes hidrófobos (teflón) ocasionan en la polimerización del ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico en solución acuosa y que han observado en la serie de artículos que preceden a éste [Osada 1999, 2000, 2001a, 2001b, 2001c, 2001d, 2001e,]. Mediante un análisis teórico predicen que una capa de gas queda atrapada entre la solución acuosa y la superficie rugosa del molde hidrófobo, y que el volumen del gas aumenta con la hidrofobicidad y la rugosidad de la superficie del molde. Así argumentan que la formación de la estructura heterogénea de hidrogel polimerizado sobre el molde hidrófobo se explica en términos de una inhibición de la polimerización radical por el oxígeno residual atrapado en la superficie hidrófoba. También han interpretado que cuanto mayor sea la concentración de oxígeno, y más rugosa sea la superficie de teflón, más importante es el efecto molde (o *efecto sustrato* como lo llaman ellos).

Comprueban que este efecto molde inducido por el oxígeno no puede ser eliminado completamente incluso mediante la purga del sistema de reacción con nitrógeno 99,999%. Por consiguiente, desde un punto de vista práctico, este efecto molde siempre existe para los hidrogeles sintetizados por polimerización radical a partir de una solución acuosa.

## **MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.**

---

### ***5.1.2 Influencia del oxígeno.***

Que el oxígeno juega un importante papel en la polimerización de monómeros vinílicos es conocido desde hace bastantes años. Se sabe desde el comienzo de los estudios de la polimerización que la luz, el calor y el aire son agentes efectivos para inducir la polimerización de ciertos compuestos de vinilo [Barnes 1945]. E. Simon [1839] fue el primero en observar que la polimerización del estireno es acelerada por el calor y por el aire. Stobbe and Posnjak [Stobbe 1909] observaron que las muestras de estireno que se habían guardado durante varios días a temperatura ambiente en presencia de oxígeno polimerizan mucho más rápidamente a 200 °C, que las muestras recién destiladas. Suponen que se forma un catalizador por la interacción del estireno con el oxígeno durante el almacenamiento, pero no investigaron su naturaleza. Staudinger y Schwalbach [Staudinger 1931b] encontraron que la polimerización del acetato de vinilo es acelerada por el oxígeno, sin el cual no se produce la reacción por debajo de los 180°C, mientras que la fotopolimerización del acetato de vinilo es completa en atmósfera inerte a temperatura ambiente en 6-12 horas. En presencia de aire cuando transcurren 6 horas no se aprecia cambio en la mezcla de reacción y sólo se observa una pequeña cantidad de polímero después de 12 horas. Staudinger y Lautenschlager [Staudinger 1931a] encontraron que la polimerización del estireno a 80 °C, en ausencia de catalizadores añadidos, es 2,5-3 veces más rápida en presencia de oxígeno que en su ausencia. Barnes [1945] estudiando la polimerización fotoquímica y térmica del acetato de vinilo y metacrilato de metilo en tubos sellados a 0° C, encontró que la polimerización es completamente inhibida en presencia de 1 atmósfera de oxígeno, lo que confirma que el oxígeno tiene un importante papel en la polimerización de los compuestos vinílicos, siendo un tema de investigación durante todo este tiempo [Kolthoff 1948] hasta la actualidad, podemos mencionar los trabajos de Osada, antes aludidos, Bowman [2006], Hilt [2009], Liska [2014] y Gescheidt y col [2015] entre otros.

### ***5.1.3 Conclusiones.***

Primero, no utilizar tubos para moldes de partidas distintas para las comparaciones, porque durante la fabricación se puede cambiar la rugosidad interna del tubo, por el cabezal de la extrusora.

## **MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.**

---

Segundo, mejorar el sistema de purga y llenado de los tubos para molde, para intentar conseguir la eliminación total del aire atrapado en las rugosidades de las superficies de los moldes.

### **5.2 METODOLOGÍA DEL LLENADO DE LOS TUBOS.**

Como en la primera fase de este trabajo, usamos los dos sistemas de eliminación del aire de la mezcla de reacción: el sonicado y burbujeo con argón. El sonicado, respecto al resto de los métodos de desgasificación, da resultados más pobres en la desgasificación de líquidos [Quattrocchi 1992], pero tiene la ventaja de que permite homogeneizar la mezcla de polimerización. Con el burbujeo de argón, lo que conseguimos es desplazar el aire de la mezcla de reacción, y al estar inyectando argón a cada tubo desde el fondo, conseguimos un desplazamiento y una sustitución del aire por argón, ley de Graham [Morcillo 1986].

Para el llenado de los tubos de esta parte del trabajo partimos de tubos cerrados por uno de sus extremos, usamos un matraz tipo balón de tres bocas en el que ponemos la mezcla de reacción (solución acuosa de VI, BA, AIBN y FM). Cerramos con septum de goma las dos bocas laterales y sonicamos la mezcla durante 10 minutos a temperatura ambiente. En la boca central mantenemos un reservorio de argón. Para ello conectamos un globo de goma mediante un adaptador macho recto con llave punzón y oliva, que a la vez de servir como reservorio del gas inerte mantiene la presión en el interior del matraz, Fig. 58.

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---



Fig. 58. Montaje para mejorar la eliminación del oxígeno en los moldes empleados en la polimerización del PVI.

Por una boca lateral del matraz introducimos una aguja hasta el fondo conectada a un cilindro de argón, por la cual burbujeamos el gas durante 10 minutos a la mezcla, eliminando el oxígeno que pueda contener este sistema y la mezcla de reacción, aunque hasta que no se acaba el llenado de todos los tubos está permanentemente burbujeando argón.

En la otra boca lateral usamos un sistema de 3 agujas de 100 mm conectadas entre sí mediante tubos de silicona a una llave de tres vías. Dos de ellas las introducimos en el matraz por la boca a través del septum (A y B de la Fig. 59) y la otra aguja (C de la Fig. 59) la introducimos hasta el final del tubo que queremos llenar con la mezcla de reacción.

La eliminación del oxígeno y el llenado del tubo se lleva a cabo en una sola operación usando la llave de tres vías. Cuando queremos eliminar el oxígeno del tubo hacemos circular el argón que sale del burbujeo y se encuentra en el reservorio del matraz, por la aguja (A, Fig. 59) que se encuentra en la entrada de la boca del matraz, de

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---

esta forma desplazamos el aire que contiene el tubo por el gas inerte al estar inyectando desde el fondo del tubo argón durante 2 minutos.

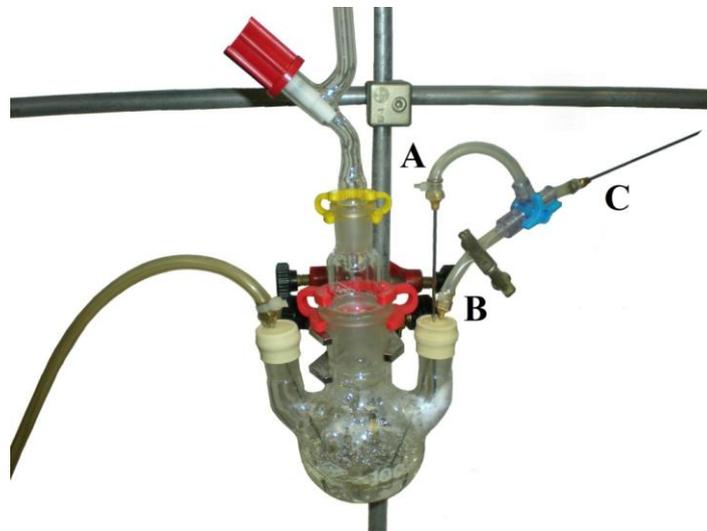


Fig. 59. Fotografía del sistema de llenado de los tubos indicando las posiciones de las agujas usadas.

Después de este tiempo, cambiando de posición la llave de tres vías, gracias a la presión que hay en el interior del sistema, llenamos el tubo usando la aguja (B, Fig. 59) que hemos situado en el interior del matraz hasta el fondo del mismo por debajo del nivel de la mezcla de reacción, y regulando la velocidad de llenado mediante una llave de pinza Hoffman, intercalada entre la aguja y la llave de tres vías, a la vez vamos retirando el tubo a medida que se va llenando evitando la formación de burbujas de argón. Desplazamos de este modo al argón que hemos introducido por la mezcla de reacción.

Las condiciones de polimerización son idénticas a la primera parte del trabajo, 24 horas a 70 °C y una postpolimerización de 24 a 40 °C. En estas condiciones realizamos dos síntesis de PVI que denominamos síntesis 4<sup>a</sup> (XS<sub>4</sub>) y síntesis 5<sup>a</sup> (XS<sub>5</sub>), donde la X es el número identificativo de la muestra.

Para este ensayo usamos como moldes tubos, de diámetro interior de 2 mm, de vidrio ácido, nylon, PTFE y PVC, en los cuales se ha notado la mayor influencia del molde sobre en el hidrogel de PVI, también usamos moldes de 4 mm de diámetro interior como control de estos mismos materiales y un molde de 8 mm de diámetro

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

interior de PVC, para aumentar el intervalo superior de los moldes que han resultado que mostraban hasta ahora la mayor influencia.

### 5.3 RESULTADOS.

Con este sistema de llenado de moldes obtenemos los siguientes resultados:

#### 5.3.1 *Tamaño de los hidrogeles.*

En los moldes de PVC de 2 mm de diámetro, no se obtuvo muestra, y no se ha podido cuantificar. Como se puede observar los diámetros del hidrogel en el estado de xerogel (Fig. 60), no se nota la influencia del llenado con este sistema de desoxigenación, valores de las gráficas marcados con un asterisco. En los demás diámetros (Fig. 61), estado de referencia y estado de máximo hinchamiento, se ve que como norma general en el diámetro pequeño, los valores son algo mayores con este nuevo sistema de llenado, mientras que en el diámetro intermedio (4 mm) los valores son un poco inferiores.

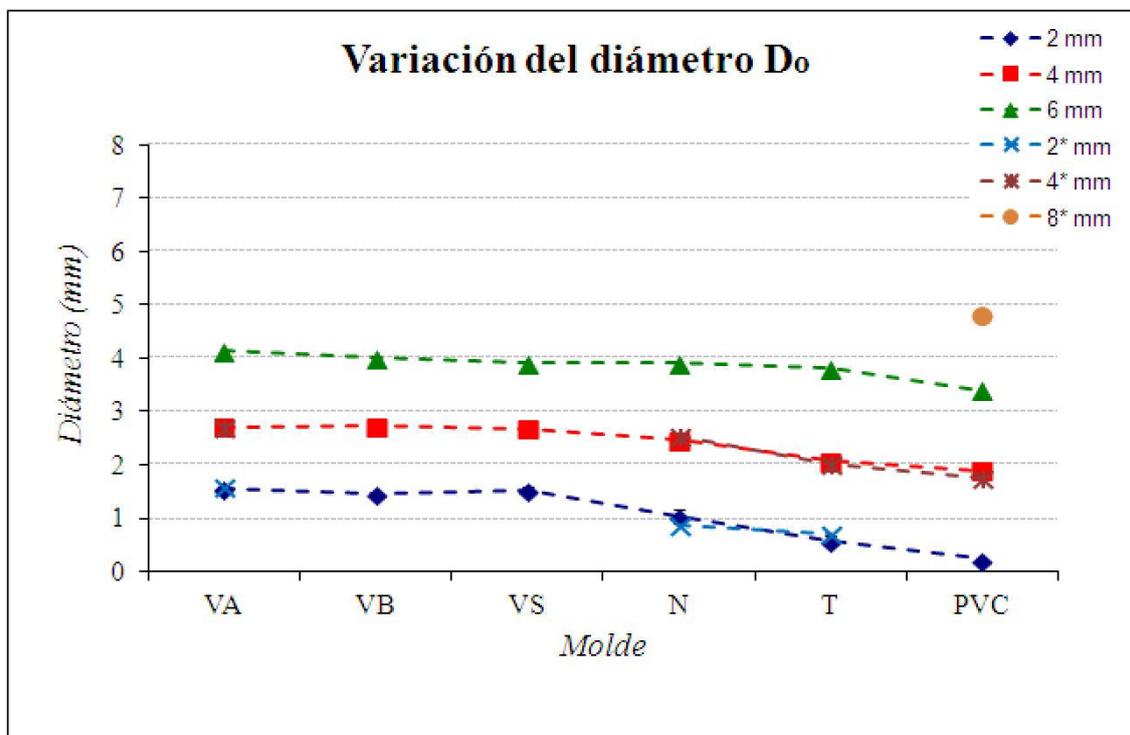


Fig. 60 Variación y comparación del diámetro de los geles en el estado de xerogel. Los valores con el sistema mejorado de llenado de los moldes para eliminar totalmente el oxígeno son los marcados con \*.

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

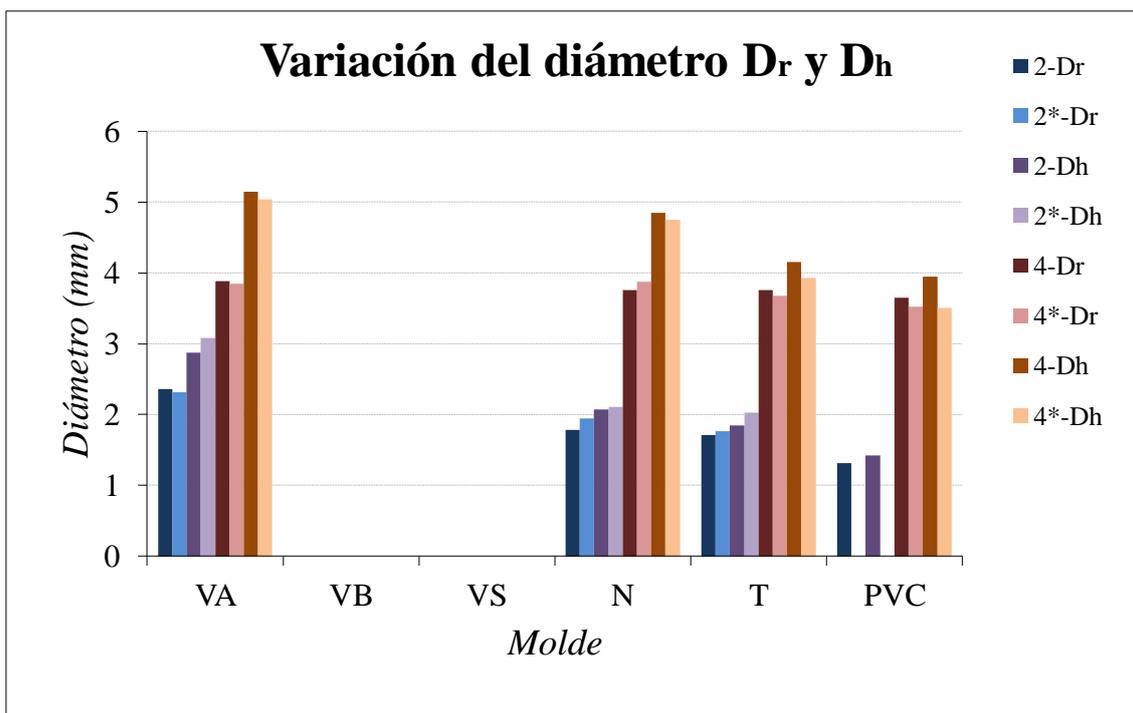


Fig. 61 Variación del diámetro de los geles en el estado de referencia y de máximo hinchamiento. Los valores con el sistema mejorado de llenado de los moldes para eliminar totalmente el oxígeno son los marcados con \*.

### 5.3.2 *El rendimiento de la polimerización.*

En el rendimiento, mejorando el sistema de llenado, no hay una diferencia significativa en los valores (Fig. 62). En nuestro trabajo no podemos confirmar la propuesta de Osada [2002a] de que el oxígeno residual atrapado entre la superficie de teflón y la solución de polimerización retarda la polimerización debido a que queda inhibida la propagación de radicales, porque incluso cuando hemos extremado el cuidado para evitar el oxígeno en la reacción, no hemos encontrado ninguna clara mejoría respecto a nuestros datos anteriores. En nuestro caso, la presencia de oxígeno en la mayor parte de la solución se evita durante el llenado de los moldes (ver Metodología del llenado de los tubos.). Si después de este tipo de llenado queda atrapado algo de oxígeno en la superficie, su efecto inhibitor debería decaer con la distancia desde la pared [Bowman 2006] [Hilt 2009]. Sin embargo, se puede observar que la conversión total es baja, tanto en teflón como en PVC, y que el rendimiento disminuye a medida que el diámetro interior del molde disminuye, a medida que la influencia del molde crece.

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

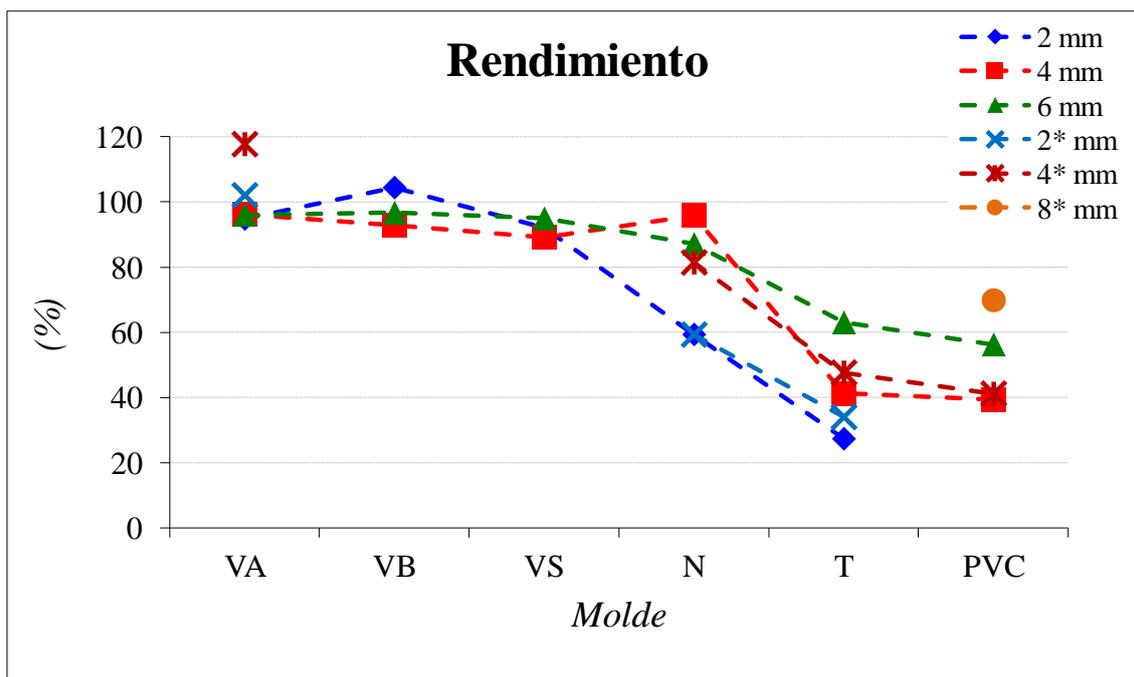


Fig. 62 Variación del rendimiento de los geles. Los valores con el sistema mejorado de llenado de los moldes para eliminar totalmente el oxígeno son los marcados con \*.

### 5.3.3 Grado de hinchamiento.

El efecto del material del molde en la capacidad de hinchamiento del gel aumenta a medida que el diámetro del tubo disminuye, así, es evidente que es un efecto de superficie (Fig. 64). El uso de tubos que tienen diferentes diámetros da información acerca de la distancia que alcanza el efecto de la superficie en los tubos de teflón y PVC. En el vidrio, el diámetro del tubo no tiene casi ningún efecto. La diferencia entre los diámetros se nota ligeramente en nylon y es muy grande en teflón y PVC. La diferencia entre el teflón y el vidrio es grande, con diámetros de 2 mm, moderado con los de 4 mm, y pequeña, pero todavía perceptible, con el de 6 mm. Por lo tanto, el efecto en el teflón alcanza hasta 3 mm de distancia de la pared, aproximadamente. Esto no significa que el gel se modifica hasta esta distancia por efecto de la pared, simplemente significa que la capa de gel modificado por la superficie alcanza las capas interiores hasta una distancia de unos 3 mm dando un hinchamiento promedio que es diferente en los geles que obtuvimos en teflón que en los obtenidos en el vidrio, pero no podemos indicar hasta qué distancia exacta se extiende la capa de superficie modificada. Aunque distancias similares de unos pocos mm, debidas a la influencia de superficies de teflón,

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

se han detectado antes en diferentes tipos de geles, Osada [2001b], Candau [2004], Sakohara [2006 y 2007], Oliveira [2007], Tran [1012], (ver Fig. 63).

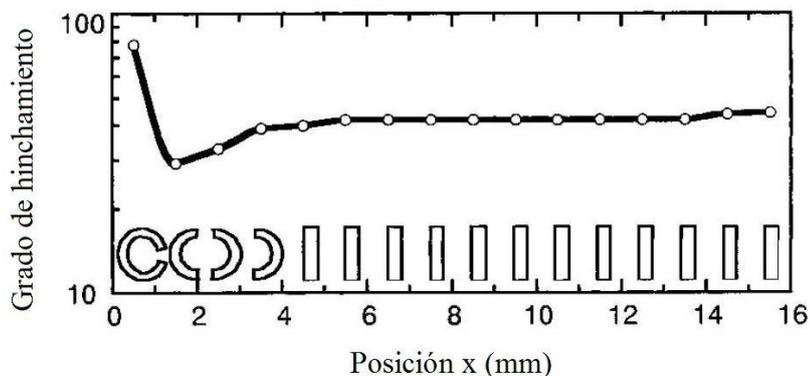


Fig. 63 Variación del grado de hinchamiento en un gel de PAMPS Polimerizado entre una pared lisa de teflón ( $x = 0$  mm) y otra de vidrio ( $x = 16$ ) separadas entre ellas 16 mm. Modificado de Osada y col [Osada 2001b].

### 5.3.4 Densidad efectiva de nudos

Podemos ver que el grado de hinchamiento (Fig. 64) y la densidad de nudos (Fig. 65) obtenidos es mayor en Teflón y PVC que en los demás materiales. En estos casos llama la atención, de nuevo, la contradicción aparente con la premisa habitual que asocia un mayor hinchamiento con una red menos reticulada. Como ejemplo de tal noción, en geles obtenidos entre las paredes de teflón y el vidrio, el mayor hinchamiento se encuentra en la parte del gel formado cerca de la pared de Teflón y se tomó como indicación de una baja densidad de nudos cerca de Teflón [Osada 2001, 2003]. Pero, en nuestros resultados, tanto hinchamiento como la densidad de nudos son más altos cuando se polimeriza en moldes de Teflón y PVC que en moldes vidrio.

**MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.**

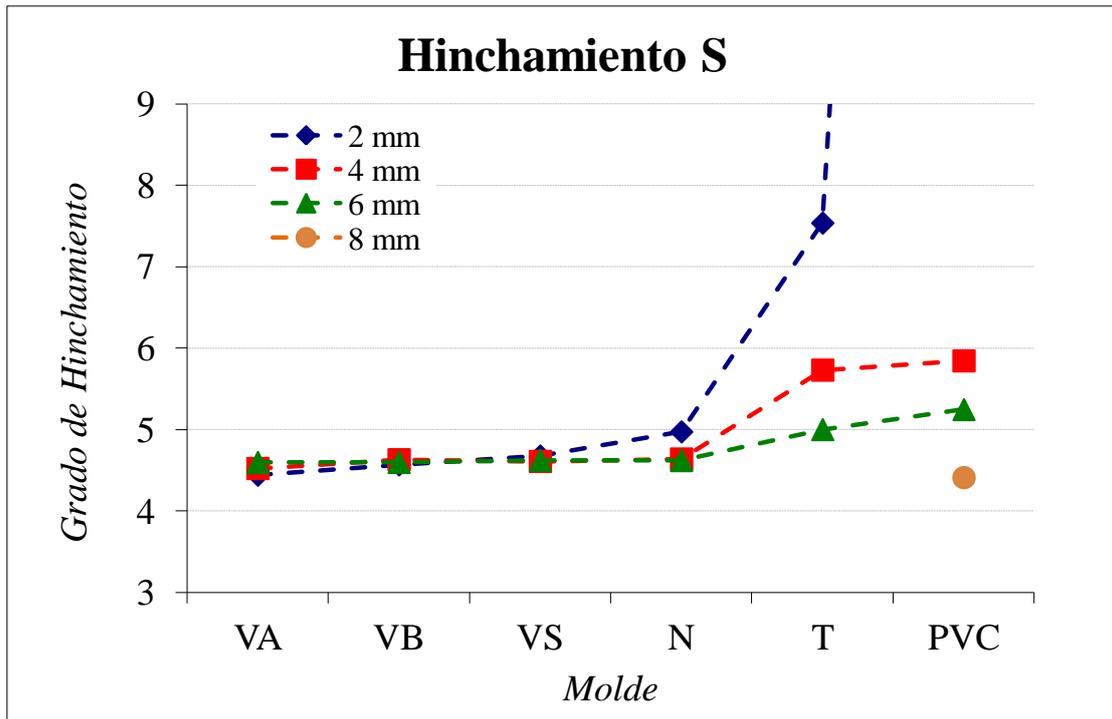


Fig. 64 Variación del máximo hinchamiento obtenido en los geles.

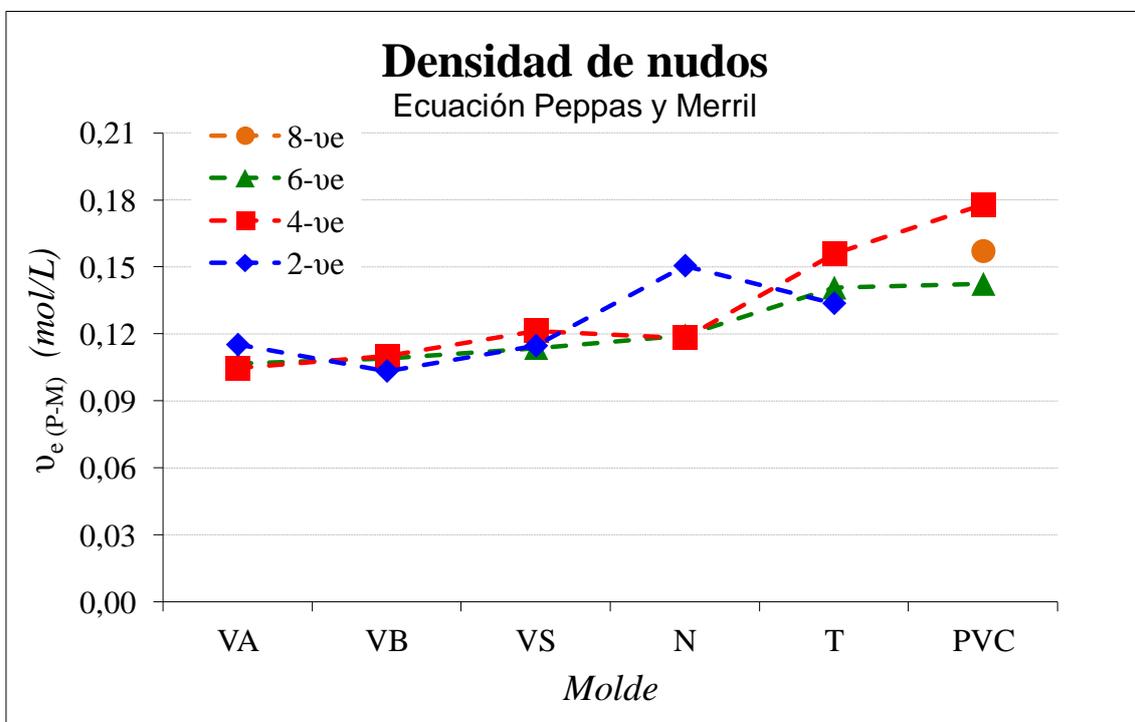


Fig. 65 Variación de la densidad de nudos en los geles.

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---

No hay ninguna contradicción en estos resultados obtenidos, porque la correlación entre un mayor hinchamiento con una menor densidad de nudos es correcta cuando los geles se reticulan a la misma concentración de polímero, pero aquí la reticulación se lleva a cabo bajo diferentes estados de dilución, dependiendo del material del molde. El Teflón y PVC bajo las mismas condiciones han dado el rendimiento más bajo de polimerización, y la consecuencia directa de esta situación es la existencia de mezcla de reacción en el molde que facilita que el hidrogel se hinche cuando se forma la red (Fig. 38). Las cadenas están más expandidas en los moldes de estos dos materiales en el momento de la reticulación, que hace que el gel tenga un estado relajado con una red más dilatada. Cuando estas redes se hinchan aún más para alcanzar su máximo hinchamiento, el cero desde el cual la fuerza de retracción empieza a actuar es un estado ya hinchado (Fig. 66), así, la fuerza que debe ejercer el disolvente para expandir la red durante el hinchamiento no es tan grande como cuando se parte de un estado menos hinchado. Esto permite que los geles obtenidos en teflón y PVC alcancen un mayor grado final de hinchamiento, respecto a los geles polimerizados en los otros moldes, en las mismas condiciones experimentales.

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

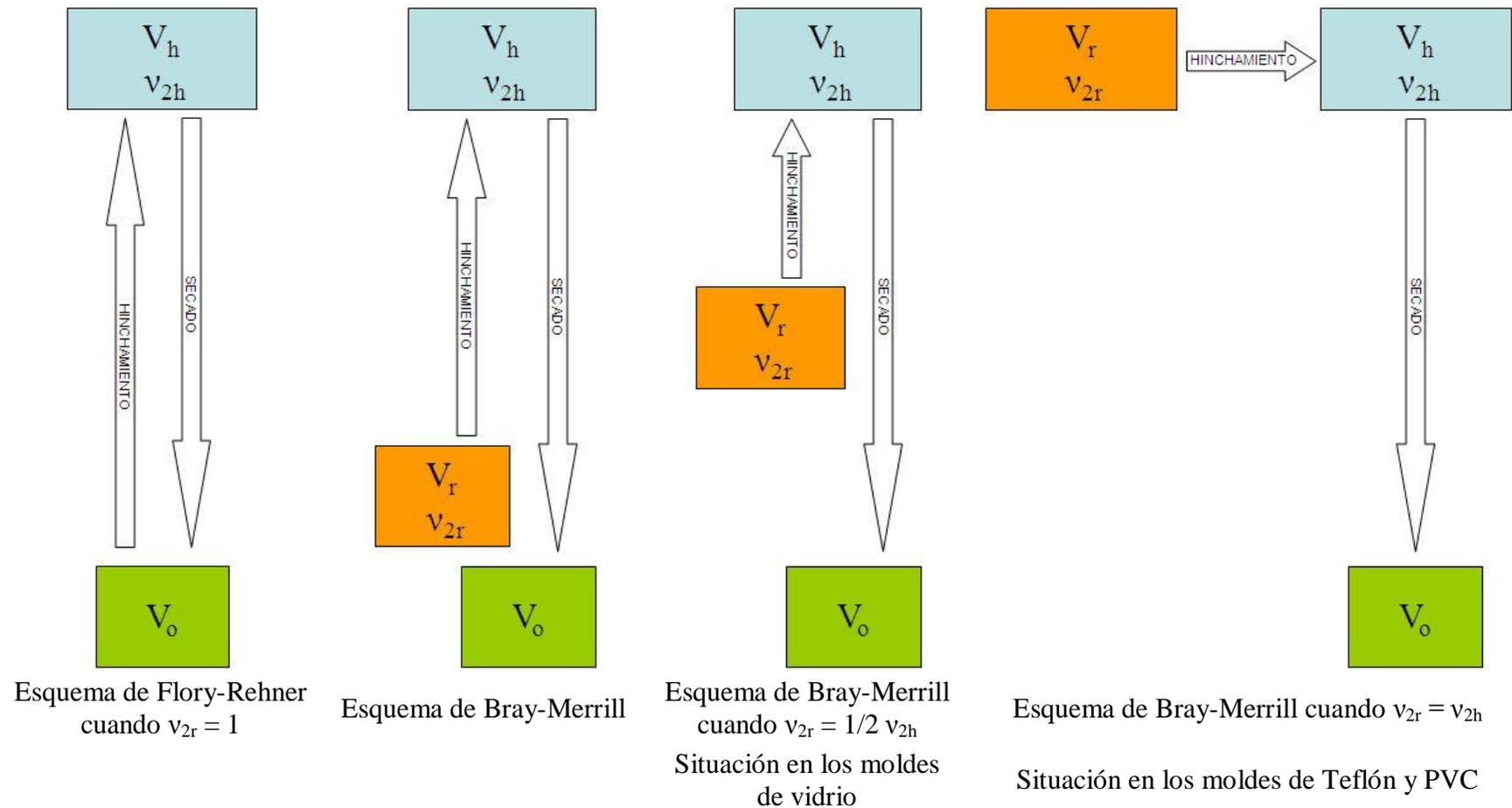


Fig. 66 Esquema en el que se puede apreciar las situaciones que se encuentran en la polimerización del PVI para la evaluación de la deformación elástica.

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---

### 5.3.4.1 *Calculo de la densidad de nudos.*

La mejor manera de decidir sobre la idoneidad de nuestra anterior conclusión en este punto es mediante el cálculo de la densidad del número de enlaces cruzados,  $\nu_e$ , y ver si hay una concordancia o una contradicción con los datos obtenidos. Usando como base el procedimiento desarrollado por Horta [1994, apuntes] para hallar la ecuación para calcular la densidad de nudos:

Cuando un hidrogel se sumerge en agua, lo que se produce es la entrada del agua en la red, que conduce a una dilatación, debido a la tendencia termodinámica que tiene el hidrogel a mezclarse con el agua [Horta 2004]. Dicha dilatación es posible porque las cadenas pueden estirarse al pasar de ovillos estadísticos a cadenas menos retorcidas, y así ampliar las separaciones entre nudos. Contra este estiramiento de las cadenas, se opone la fuerza retráctil, de naturaleza entrópica, que se resiste a la expansión y actúa como una tensión elástica, que las cadenas de la red ejercen sobre el agua que ya se ha introducido en la red. El hinchamiento alcanza su máximo grado o equilibrio, cuando esta tensión elástica compensa la capacidad de mezcla (disolución) del agua.

Flory y Rehner propusieron que la energía que se pone en juego cuando se lleva a cabo el hinchamiento de la red se puede calcular si se supone: primero, que el potencial químico de la mezcla para una red es el mismo que el potencial químico de la disolución de un polímero no reticulado de alto peso molecular y con la misma estructura que el polímero reticulado. Y segundo, hay que basarse en la teoría de la elasticidad de caucho para el cálculo del término de la deformación elástica. Una premisa básica de la teoría de Flory-Rehner es que las contribuciones de los distintos potenciales químicos son independientes y se pueden sumar.

$$\Delta G = \Delta G_d + \Delta G_{el} \quad (13)$$

O

$$(\Delta\mu_1) = (\Delta\mu_1)_d + (\Delta\mu_1)_{el} \quad (14)$$

$(\Delta\mu_1)_d$ : potencial químico debido a la capacidad de disolución del disolvente.

$(\Delta\mu_1)_{el}$ : potencial químico debido a la capacidad elástica de las cadenas.

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

### 5.3.4.1.1 Término del potencial químico de la mezcla.

$(\Delta\mu_1)_d$  puede expresarse mediante la teoría de Flory-Huggins de disoluciones de polímeros aplicada a una red de peso molecular infinito [Flory 1942; Huggins 1941, 1943].

$$(\Delta\mu_1)_d = RT[\ln v_1 + v_{2h} + \chi v_{2h}^2] \quad (15)$$

Donde  $(v_{2h})$  es la fracción en volumen de polímero en el máximo hinchamiento

$$\frac{\text{volumen de polímero en estado seco}}{\text{volumen de polímero en máximo hinchamiento}} = v_{2h} = \frac{V_o}{V_h}$$

Y  $\chi$  el parámetro de interacción polímero disolvente.

### 5.3.4.1.2 Término de la deformación elástica.

La deformación del gel se considera una dilatación isotrópica, es decir, es igual en todas sus direcciones:  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda$ .

Definimos  $V_h$  como el volumen del gel hinchado,  $V_o$  el volumen del hidrogel seco y  $V_r$  el volumen en el estado de referencia, la deformación es desde el estado relajado al estado de máximo hinchamiento.

Cuando el entrecruzamiento se produce en disolución [Merrill 1973] el estado relajado es el estado de referencia, en este caso la deformación es:

$$\frac{V_h}{V_r} = \frac{L_x L_y L_z}{L_{rx} L_{ry} L_{rz}} = \frac{\lambda_x L_x \lambda_y L_y \lambda_z L_z}{L_{rx} L_{ry} L_{rz}} = \lambda_x \lambda_y \lambda_z = \lambda^3$$

$$\frac{V_h}{V_r} = \frac{V_h V_o}{V_o V_r} = \frac{1}{v_{2h}} v_{2r}$$

Donde  $v_{2r}$  la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia:

$$\frac{\text{volumen de polímero en estado seco}}{\text{volumen de polímero en estado de referencia}} = v_{2r} = \frac{V_o}{V_r}$$

La deformación y la concentración (expresada como fracción en volumen) son dos formas de expresar una variable única:

$$\frac{v_{2r}}{v_{2h}} = \lambda^3$$

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---

El potencial químico originado por la dilatación de la red lo podemos obtener a partir de la energía de Helmholtz,  $A$ . La definición de potencial químico es:  $\mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial n_1}\right)_{T,V,n_i}$ , donde  $n_1$  es el número de moles de disolvente, y  $\Delta A$  es la variación de energía Helmholtz debida a la deformación elástica. Calculando ahora  $(\Delta\mu_1)_{el}$ , en función de  $\lambda$ , a partir de la teoría para la deformación elástica, podemos poner:

$$(\Delta\mu_1)_{el} = \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial n_1}\right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial n_1}\right)_{T,V,n_i} \quad (16)$$

Tomando para  $\Delta A$  la forma deducida para el modelo afín de red, con dilatación isotrópica:  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda$ , y para una red tetrafuncional ( $\mu=v/2$ ) queda [Flory 1944, 1953, 1961]:

$$\Delta A = kT \frac{v}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - kT\mu \ln(\lambda_x \lambda_y \lambda_z) \quad (17)$$

$$\Delta A = kT \frac{v}{2} (3\lambda^2 - 3 - \ln \lambda^3) \quad (18)$$

obteniendo que la energía de Helmholtz, para la red de gel, está dada por la ecuación:

$$\Delta A = \frac{3}{2} v k T (\lambda^2 - 1 - \ln \lambda)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial \lambda}\right) = \frac{3}{2} v k T \left(2\lambda - \frac{1}{\lambda}\right) = 3 v k T \left(\lambda - \frac{1}{2\lambda}\right) \quad (19)$$

Para calcular  $\partial \lambda / \partial n_1$  suponemos que los volúmenes ocupados por el polímero y disolvente en el gel son aditivos, como partimos del estado de referencia, el volumen  $V_h$  es igual a  $V_r$  más el disolvente adicional que entra en el gel:

$$V_h = V_r + n_1 V_1$$

$$\lambda^3 = \frac{V_h}{V_r} = \frac{V_r + n_1 V_1}{V_r}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n_1} = \frac{1}{3} \frac{V_1}{V_r} \frac{1}{\lambda^2}$$

Así resulta:

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

$$\begin{aligned}
 (\Delta\mu_1)_{el} &= 3\nu kT \left( \lambda - \frac{1}{2\lambda} \right) \left( \frac{1}{3} \frac{V_1}{V_r} \frac{1}{\lambda^2} \right) = \nu kT \frac{V_1}{V_r} \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{2\lambda^3} \right) \\
 \lambda^3 &= \frac{\nu_{2r}}{\nu_{2h}} \rightarrow \lambda = \left( \frac{\nu_{2r}}{\nu_{2h}} \right)^{1/3} \\
 (\Delta\mu_1)_{el} &= \nu kT \frac{V_1}{V_r} \left[ \left( \frac{\nu_{2h}}{\nu_{2r}} \right)^{1/3} - \frac{1}{2} \left( \frac{\nu_{2h}}{\nu_{2r}} \right) \right] \tag{20}
 \end{aligned}$$

Definiendo la densidad de nudos,  $\nu_e$ , como número de nudos,  $\nu$ , por unidad de volumen de hidrogel seco,  $\nu_e = \nu/V_o$ , multiplicando por  $V_o/V_o$ , y recordando la definición de fracción de polímero en el estado de referencia, queda:

$$\begin{aligned}
 (\Delta\mu_1)_{el} &= \frac{\nu}{V_o} kTV_1 \frac{V_o}{V_r} \left[ \left( \frac{\nu_{2h}}{\nu_{2r}} \right)^{1/3} - \frac{1}{2} \left( \frac{\nu_{2h}}{\nu_{2r}} \right) \right] = \nu_e kTV_1 \nu_{2r} \left[ \left( \frac{\nu_{2h}}{\nu_{2r}} \right)^{1/3} - \frac{1}{2} \left( \frac{\nu_{2h}}{\nu_{2r}} \right) \right] \\
 (\Delta\mu_1)_{el} &= \nu_e kTV_1 \left[ (\nu_{2h})^{1/3} (\nu_{2r})^{2/3} - \frac{1}{2} (\nu_{2h}) \right] \tag{21}
 \end{aligned}$$

Que es la ecuación deducida por Bray y Merrill [Merrill 1973].

Por definición la fracción de polímero en el estado xerogel es 1, ( $\nu_{2o} = 1$ ) Si la polimerización se lleva a cabo sin disolvente  $\nu_{2r} = \nu_{2o} = 1$  [Flory 1950], se deduce la ecuación de Flory-Rehner:

$$(\Delta\mu_1)_{el} = \nu_e kTV_1 \left[ (\nu_{2h})^{1/3} - \frac{1}{2} (\nu_{2h}) \right] \tag{22}$$

### 5.3.4.1.3 Si $\nu_{2r} = \nu_{2h}$ :

En nuestro caso debido al bajo rendimiento que hemos obtenido, y al quedar en los tubos de teflon y PVC, la suficiente cantidad de agua para que todo el hidrogel se encuentre en un estado de *pseudo-máximo hinchamiento* cuando debería estar en el estado de referencia, la ecuación (22) queda modificada y se deduce, para el término de la deformación elástica, la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 (\Delta\mu_1)_{el} &= \nu_e kTV_1 \left[ (\nu_{2h})^{1/3} (\nu_{2h})^{2/3} - \frac{1}{2} (\nu_{2h}) \right] = \nu_e kTV_1 \left[ (\nu_{2h}) - \frac{1}{2} (\nu_{2h}) \right] \\
 (\Delta\mu_1)_{el} &= \nu_e kTV_1 \left[ \frac{\nu_{2h}}{2} \right] \tag{23}
 \end{aligned}$$

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

De esta forma, al utilizar la ecuación deducida por Bray y Merrill, el valor de  $v_{2r}$  oscila entre 1, ecuación de Flory-Rehner, y el valor de  $v_{2h}$ , cuando la fracción de polímero en el estado de referencia es la misma que la fracción de polímero en el estado hinchado. Pero en este último caso en la evaluación del término de la deformación elástica la situación de partida es la misma que la situación de llegada (ver Fig. 66).

Usando este modelo, se puede apreciar en la Fig. 67, que el valor del término entre corchetes de la deformación elástica  $\left[ (v_{2h})^{1/3} (v_{2r})^{2/3} - \frac{1}{2} (v_{2h}) \right]$  cuando  $v_{2r} = v_{2h}$  es el que tiene el valor más bajo. Esto significa que se requiere menos energía para que el gel llegue a la situación de hinchamiento, lo que impone un menor estrés al disolvente para conseguir la dilatación, de manera que los geles obtenidos en estos dos materiales pueden alcanzar mayores grados de hinchamiento, respecto al resto de los materiales ensayados.

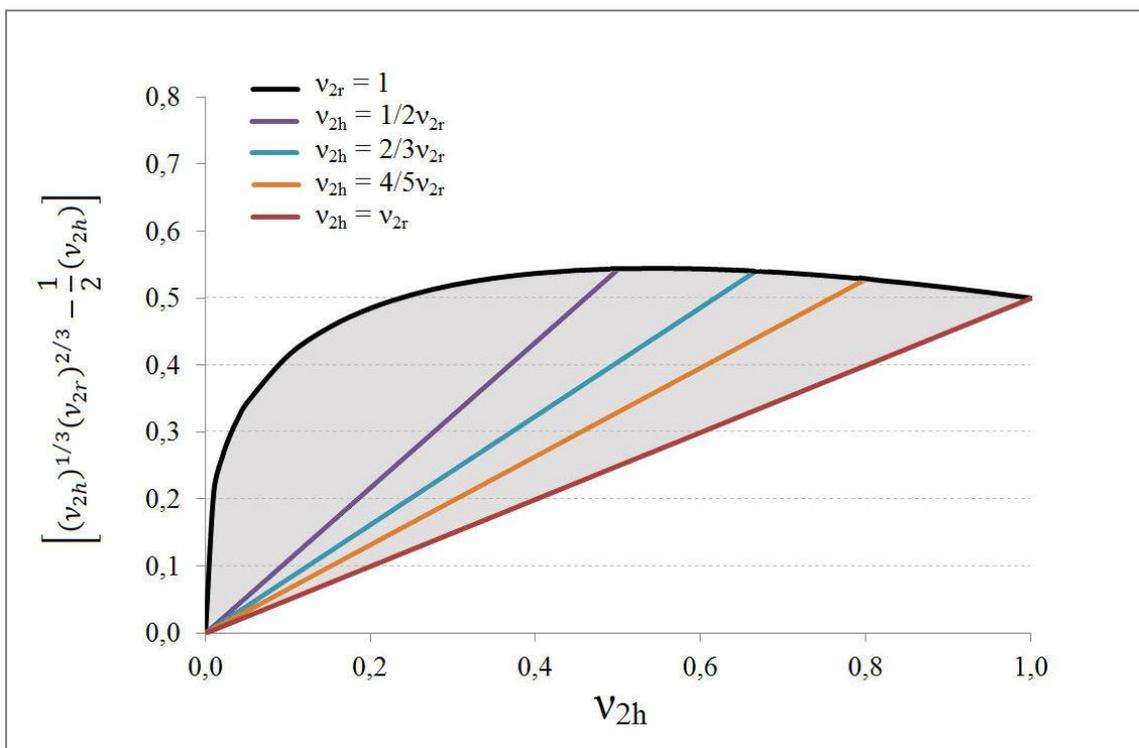


Fig. 67 Variación del término entre corchetes de la deformación elástica,  $v_2$  fracción en volumen de polímero en el estado de máximo hinchamiento dependiendo del valor que tiene la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia  $v_{2r}$ . La zona sombreada son los posibles valores que se pueden obtener ya que  $v_{2r} \geq v_{2h}$ . El valor mínimo se obtiene cuando  $v_{2r} = v_{2h}$  y el máximo cuando  $v_{2r} = 1$ .

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

Que el estado relajado en el momento de la reticulación está más hinchado cuando el material es de teflón o PVC que cuando es cualquiera de los otros materiales, puede ser corroborado mediante la comparación experimental de los valores de  $v_{2r}$ , y  $v_{2h}$ .

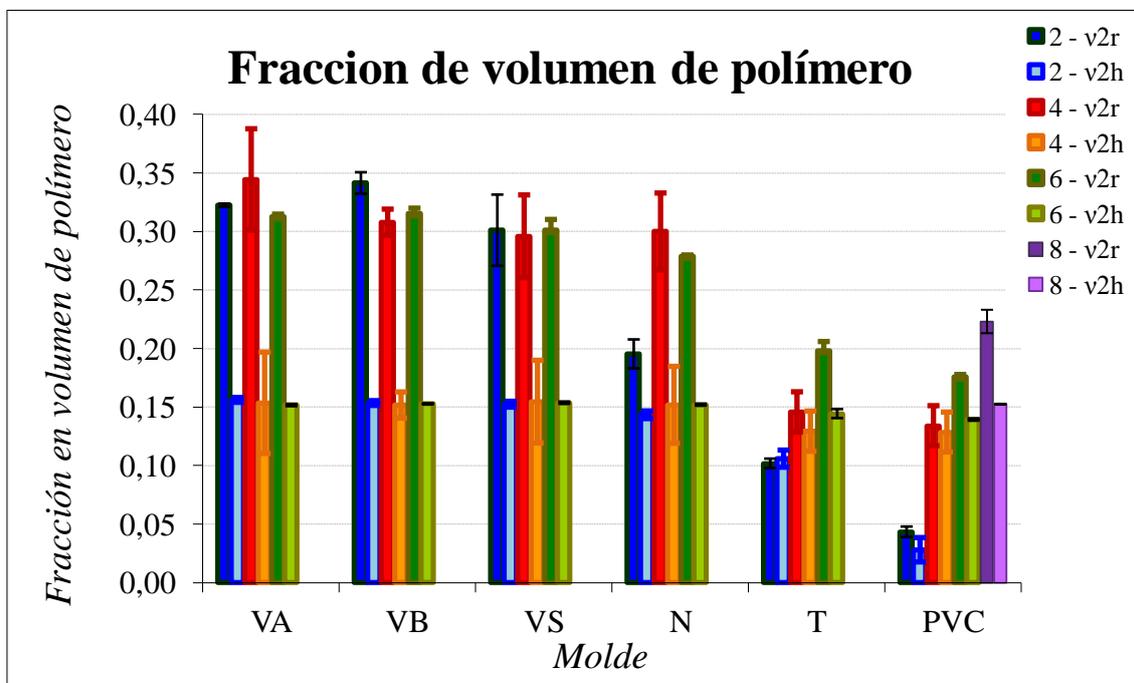


Fig. 68 Variación de la fracción de volumen de polímero en el estado de máximo hinchamiento y en el estado de referencia obtenidos en los geles de h-PVI.

En Teflón y PVC, el estado de máximo hinchamiento no está lejos de un *estado pseudo-hinchado* pero relajado. Esto se ve claramente en la Fig. 68 en el que la diferencia entre la fracción en volumen calculada para el estado de máximo hinchamiento y el estado de referencia es mucho menor en teflón y PVC de lo que es en los distintos vidrios. Por lo tanto, las redes obtenidas en los moldes de Teflón y PVC imponen un estrés inferior al disolvente para conseguir la dilatación y los geles obtenidos en estos dos materiales pueden alcanzar mayores grados de hinchamiento.

La densidad de nudos para un hinchamiento isotrópico se calcula despejando  $v_e$  de la ecuación de máximo hinchamiento,  $(\Delta\mu_1) = (\Delta\mu_1)_d + (\Delta\mu_1)_{el} = 0$ , resultando:

$$RT[\ln v_1 + v_{2h} + \chi v_{2h}^2] = v_e k T V_1 \left[ (v_{2h})^{1/3} (v_{2r})^{2/3} - \frac{1}{2} (v_{2h}) \right] \quad (24)$$

Como

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---

$$\left[ (v_{2h})^{1/3} (v_{2r})^{2/3} - \frac{1}{2} (v_{2h}) \right] > \left[ \frac{v_{2h}}{2} \right] \quad (25)$$

Resulta que:

$$v_e = \frac{R[\ln v_1 + v_{2h} + \chi v_{2h}^2]}{kV_1 \left[ (v_{2h})^{1/3} (v_{2r})^{2/3} - \frac{1}{2} (v_{2h}) \right]} < \frac{R[\ln v_1 + v_{2h} + \chi v_{2h}^2]}{kV_1 \left[ \frac{v_{2h}}{2} \right]} = v_e \quad (26)$$

Con lo que obtenemos

$$v_e (v_{2r} \geq v_{2h}) < v_e (v_{2r} = v_{2h}) \quad (27)$$

Esto implica que bajo las mismas condiciones experimentales la densidad de nudos es mayor cuando  $v_{2r} = v_{2h}$ . Aquí, el aumento del hinchamiento debido a la dilución de la reticulación ocurre incluso si la densidad de reticulaciones es mayor con teflón y PVC.

### 5.3.4.1.4 Si $v_{2r} = 2v_{2h}$ :

Esta situación se da en los moldes de vidrio y nylon. En estos casos el término de la deformación elástica queda de la forma:

$$(\Delta\mu_1)_{el} = v_e kTV_1 \left[ \frac{(2^{5/3} - 1)v_{2h}}{2} \right] \quad (28)$$

El potencial químico debido a la capacidad elástica de las cadenas, es mayor (Fig. 67) que el obtenido para los moldes de teflón y PVC. Comparativamente el disolvente necesita aplicar más fuerza para expandir la red de los geles polimerizados en vidrio, como consecuencia, el hinchamiento de la red es menor, aun cuando la densidad de nudos es menor.

Aun así, cuando el diámetro interior del molde aumenta, los valores obtenidos para la fracción en volumen en el estado de referencia (Fig. 68) tienden a igualarse para todos los materiales ensayados en un valor próximo a 0,15. A la vez aumenta la diferencia entre la fracción en volumen calculada para el estado de máximo hinchamiento y el estado de referencia en teflón y PVC.

### 5.3.4.1.5 Si $v_{2r} = 1$ :

Cuando aplicamos la ecuación de Flory-Rehner, como hemos hecho en el apartado 3.5.2 (Densidad efectiva de nudos), lo que estamos haciendo es que el valor de la

## MOJABILIDAD DE LAS SUPERFICIES. INTERFERENCIA DEL OXIGENO RESIDUAL EN LA PARED DEL MOLDE.

---

fracción en volumen de polímero en el estado relajado sea 1,  $v_{2r} = 1$ , y el valor del potencial químico debido a la capacidad elástica de las cadenas, que obtenemos es el mayor de todos (Fig. 67), pudiendo confirmar en este caso cómo la densidad de nudos es la menor de todas (ecuación (25)).

$$\left[ (v_{2h})^{1/3} - \frac{1}{2}(v_{2h}) \right] > \left[ (v_{2h})^{1/3}(v_{2r})^{2/3} - \frac{1}{2}(v_{2h}) \right] > \left[ \frac{v_{2h}}{2} \right] \quad (29)$$

$$v_e = \frac{R[\ln v_1 + v_{2h} + \chi v_{2h}^2]}{kV_1 \left[ (v_{2h})^{1/3} - \frac{1}{2}(v_{2h}) \right]} \quad (30)$$

$$v_{e(v_{2r}=1)} < v_{e(v_{2r} \geq v_{2h})} < v_{e(v_{2r}=v_{2h})} \quad (31)$$

Esta situación está más de acuerdo con la idea de: “*A menor entrecruzamiento, mayor hinchamiento*”, tal y como se puede apreciar en la Fig. 30, pero crearíamos la falsa intuición de que la ecuación de Flory-Rehner se ajusta mejor a estos resultados, ya que estaríamos partiendo de un estado ficticio relajado de no disolvente cuando verdaderamente el hidrogel esta en un *estado pseudo-hinchado* pero relajado (Fig. 66).

---

**6 ENSAYOS PARA DESCARTAR  
INFLUENCIAS AJENAS AL  
MATERIAL DEL MOLDE.**

**ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL  
MATERIAL DEL MOLDE.**

---

## **6.1 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LOS TUBOS QUE HACEN DE MOLDE.**

¿Se tarda mucho tiempo en que la mezcla de reacción en el interior de los tubos tenga la temperatura de polimerización (70°C)?

La conductividad térmica ( $k$ ), es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad que tienen de conducción de calor. En otras palabras, es la capacidad que tiene una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras adyacentes o a sustancias con las que no está en contacto.

La conducción de calor es un mecanismo de transferencia de energía térmica entre dos sustancias basado en el contacto directo de sus partículas sin flujo neto de materia y que tiende a igualar la temperatura. La conducción del calor en el interior de un cuerpo se establece siempre que exista un gradiente o diferencia de temperaturas entre dos puntos, el calor es transportado desde las regiones a alta temperatura a las regiones de baja temperatura de un cuerpo. Si el cuerpo es isótropo ( $k$  es idéntico en las tres dimensiones), la ecuación que describe la conducción térmica se conoce como ley de Fourier [Fourier 1822], que expresa: la densidad de flujo de calor  $q$ , (flujo de calor transmitido por unidad de superficie  $A$ ) es proporcional al gradiente de temperaturas.

El flujo de calor por unidad de área,  $q$ :

$$q = -k\nabla T$$
$$q = \frac{\dot{Q}}{A} = -k \frac{T_2 - T_1}{L} \quad (32)$$

Donde  $\dot{Q}$  es el calor transmitido por unidad de tiempo  $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$ ,  $L$  es el espesor del material, y  $k$  es una constante de proporcionalidad (conductividad).

El flujo de calor, es el calor que fluye por un área transversal  $A$  en la unidad de tiempo, es proporcional a la diferencia de temperatura de sus extremos ( $T_{EX} - T_{IN}$ ), a la área transversal  $A$  e inversamente proporcional a la longitud  $L$  de los moldes.

$$\frac{dQ}{dt} = -kA \frac{T_{EX} - T_{IN}}{L} \quad (33)$$

Donde el cociente  $\frac{T_{EX} - T_{IN}}{L}$ , se denomina *gradiente térmico*.

## ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE.

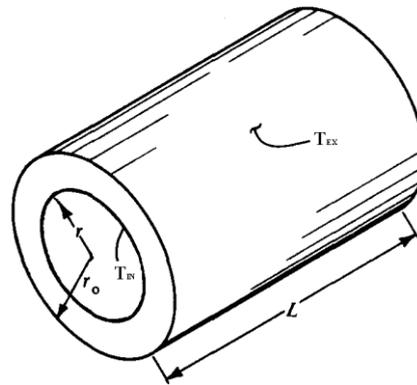
---

La derivada parcial de la ecuación (33) pone de manifiesto el hecho de que la temperatura puede variar tanto con la localización, como con el tiempo. El signo negativo refleja el hecho físico de que el flujo de calor se produce de mayor a menor temperatura, de forma que el signo del gradiente es contrario al del flujo de calor.

Para una simetría radial, de tubo cilíndrico hueco, como es el caso de nuestros moldes, la ley de Fourier da el siguiente resultado para el flujo de calor:

$$\frac{dQ}{dt} = -2\pi Lk \frac{T_{EX} - T_{IN}}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}$$

Ley de Fourier para una simetría radial de tubo hueco.



Esquema de los parámetros de la transmisión de calor

La conductividad térmica de los polímeros es en general muy baja, del orden de  $0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , normalmente son usados como aislantes térmicos. En estos materiales la transferencia de calor se realiza por la vibración, traslación y rotación de moléculas. Las propiedades térmicas de los materiales empleados como moldes están en la Tabla 1.

Como no es objeto de este trabajo llevar a cabo una investigación termodinámica de los materiales empleados en los moldes (se puede consultar el libro de Carlaw y Jaeger [1959]), sino que se trata de comprobar si la transmisión de calor entre los diferentes moldes empleados es significativa y pueda llegar a influir en la polimerización del hidrogel de PVI que estamos sintetizando, lo más sencillo y práctico es medir el tiempo que se tarda en alcanzar la temperatura de polimerización en el interior de los tubos que empleamos como moldes. ¿Tiempo en el cual  $T_{IN} = T_{EX}$ ?

Las medidas se han llevado a cabo en los tubos de 4 mm de diámetro interior y 6 de exterior, por tanto tienen una pared de 1 mm de espesor con longitud de 100 mm. Los tubos de materiales orgánicos (PVC, Nylon y PTFE) se han cerrado por un extremo con

## ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE.

el mismo procedimiento y materiales que se emplean durante la polimerización del hidrogel.

### 6.1.1 Instrumentación.

La temperatura del baño se ha mantenido estable durante todo el experimento a 70,0 °C, utilizando un Baño termostarizado marca *LAUDA RC6 - RCS*.

Para la medida de la temperatura en el interior del tubo se ha utilizado un lector de temperatura de la marca HANNA instruments modelo MINITHERM HI 8753, con una sonda modelo HI 762BL. La vaina o caña de la sonda (en su interior se aloja el sensor) mide 100 mm de longitud y 3 mm de diámetro. Esto permite que se introduzca totalmente en el interior del tubo, y quede rodeada de una capa de agua MilliQ de aproximadamente 0,5 mm de grosor.

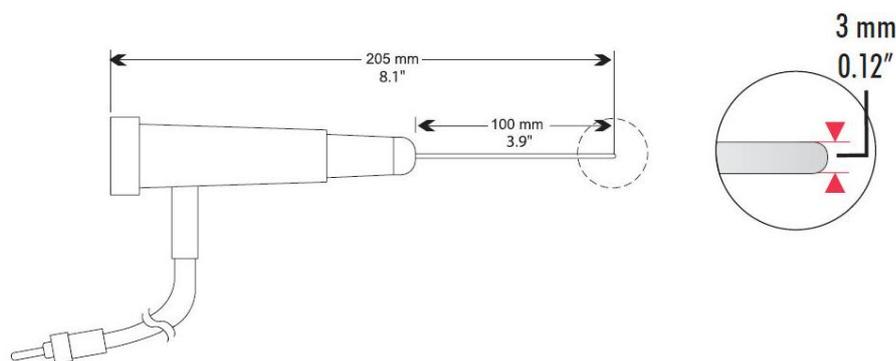


Fig. 69. Sonda modelo HI 762BL, marca HANNA instruments, utilizada para medir la temperatura interior de los tubos utilizados como moldes.

Para la medición de los tiempos se ha utilizado un cronometro digital marca Ventix Stopwatch.

### 6.1.2 Procedimiento experimental.

Los tubos se llenan con agua tipo I procedente de un equipo millipore que se encuentra inicialmente a 21,6 °C (temperatura ambiente). Este agua compone un 60% de la mezcla inicial de reacción, y se introduce la caña de la sonda en su interior. En los tubos de PVC, Nylon y PTFE, cuando se introduce la caña, la temperatura sube desde los 21,6 °C hasta aproximadamente 25 °C debido al rozamiento que se produce, ya que los tubos están curvados. Entonces hay que esperar a que baje la temperatura hasta los

## ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE.

22 °C, para introducirlo en el baño termostarizado a 70,0 °C. Nada más introducir el tubo en el baño conectamos el cronómetro. Una vez realizadas las medidas se repite el procedimiento con el tubo de otro material hasta completar los cuatro materiales ensayados. Después se comienza otra serie.

Tiempo (s)			
Vidrio	Nylon	PTFE	PVC
37	89	122	133

Tabla 30. Tiempos que tarda el interior de los distintos materiales en alcanzar la temperatura de 70 °C.

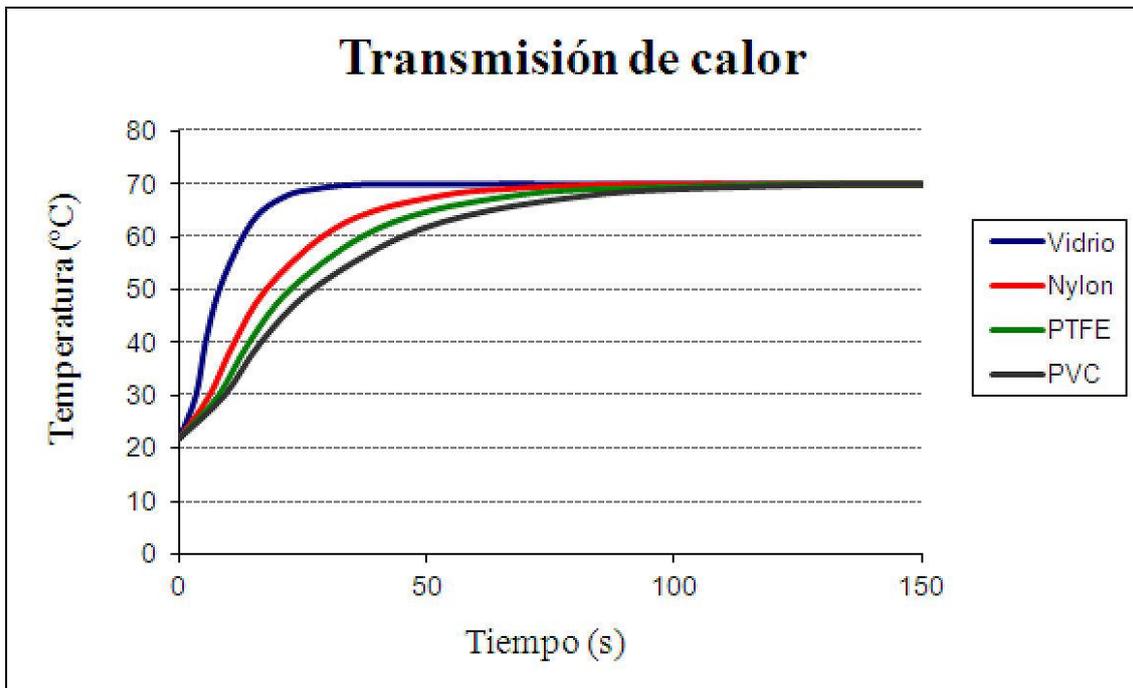


Fig. 70 Grafico de la velocidad de transmisión de calor en los moldes hasta la temperatura de polimerización.

Cuando se introducen los moldes, desde 22°C (temperatura ambiente), en el baño termostarizado a 70°C, en los cuatro materiales ensayados (vidrio, nylon, PTFE y PVC), la temperatura interior se iguala a la exterior en un tiempo inferior a los dos minutos y medio (Fig. 70).

Si bien se han encontrado diferencias en la velocidad en que se alcanzan los 70°C, estas diferencias están marcadas por el distinto valor en la conductividad térmica que

## ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE.

---

tienen los distintos materiales. Son diferencias esperadas, ya que a igual gradiente de temperatura, el calor se transmite más rápido de un lado a otro del molde cuanto mayor sea el valor de la conductividad térmica del material. La diferencia de tiempos entre los distintos materiales no excede los 100 segundos. Se puede concluir que: *la transmisión de calor en los moldes utilizados no es un parámetro determinante de las diferencias encontradas cuando se polimeriza el PVI en moldes de distintos materiales.*

Sin embargo, una explicación alternativa a la isotropía detectada en el hinchamiento (ver apartado 4.3 Tamaño de las muestras.), podría venir de la respuesta a la temperatura de los moldes. Se llenan con la solución a temperatura ambiente y luego se exponen a 70 °C. Un poco de estrés se puede desarrollar en el gel que se está formando a esta temperatura debido al cambio en el volumen, tanto de la solución como del molde. Tal estrés debe ser más notable en la dirección en la que la distancia entre las paredes que delimitan el volumen es más corta, es decir, en la dirección transversal. Esto podría explicar la anisotropía detectada en el hinchamiento, y por qué esta anisotropía crece a medida que el tubo se hace más delgado. En cuanto a la influencia de la clase de material, la tensión desarrollada debe variar dependiendo de propiedades tales como la expansión y la deformabilidad del material, que son probablemente más grandes en teflón y PVC que en vidrio.

## ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE.

---

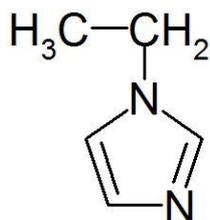
### 6.2 ENSAYO DE EXTRACCIÓN.

La mayor modificación en las propiedades del PVI entrecruzado que estamos observando se están dando cuando en la polimerización utilizamos moldes de materiales plásticos: nylon, PTFE y PVC. Nos proponemos ver si en las condiciones de la polimerización se provoca una migración involuntaria de algunos de los aditivos que contienen los tubos que pueda interferir en la polimerización.

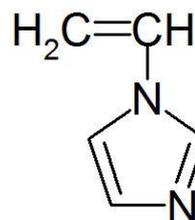
Para este ensayo utilizamos los tubos de diámetro interior más pequeño (2 mm) de PVC, PTFE y nylon. Cogemos 2 gramos de cada material que equivale a un tubo de PTFE de 105 mm de longitud, y a 2 tubos de los materiales de PVC y nylon. Los tubos se han limpiado previamente con alcohol absoluto para quitar las huellas y los grabados de las marcas comerciales. Troceamos los tubos haciendo anillos de 1 mm de grosor y cada uno de estos anillos los troceamos en cuartos para obtener la mayor superficie posible.

Introducimos, aproximadamente 1 gramo de estos trozos, en 4 mililitros de una mezcla acuosa que contiene un 40% de 1-etilimidazol (EIM), en tubos de ensayo de vidrio. Los tubos de ensayo cerrados los introducimos en un baño termostarizado en las mismas condiciones que hemos utilizado en la polimerización de los hidrogeles (24 horas a 70 °C y otras 24 horas a 40 °C).

Utilizamos 1-etilimidazol porque es un producto homologado al VIM, pero sin capacidad de polimerizar, y a la misma concentración que usamos en la mezcla de polimerización, de esta manera podemos suponer que el comportamiento que tendrá el EIM sobre los materiales de los moldes debe ser similar al que tiene el VIM.



Formula del EIM



Formula del VIM

## ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE.

---

Una vez transcurrido el tiempo, al sacar los tubos del baño en la Fig. 71 podemos visualizar varios cambios que han sucedido desde el estado inicial.

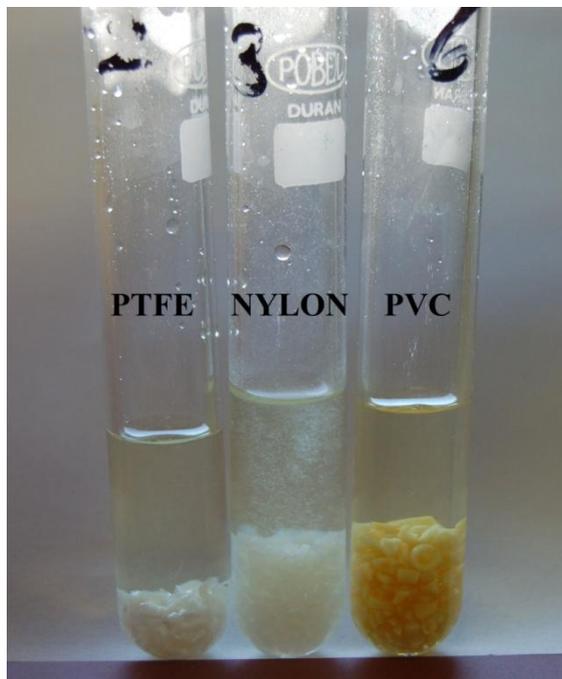


Fig. 71 Tubos de ensayo que contienen los trozos de los moldes sometidos a un ciclo de polimerización en una mezcla acuosa de EIM al 40%.

En el primero de ellos, el cambio de color que hay en los trozos que corresponden al molde de PVC. De ser un material transparente, ahora es amarillo. El segundo, que aparecen partículas blancas flotando en el líquido que contiene los trozos de molde de nylon.

Sacamos las muestras troceadas de los tubos de ensayo, las secamos con papel de filtro y las pesamos, durante varios días en los que las conservamos en un recipiente tapadas con papel de filtro y a temperatura ambiente. Como podemos observar en la Fig. 72, los trozos de molde de PVC aumentan casi un 3% de peso cuando están en contacto con el EIM, mientras que con el paso del tiempo recuperan el peso inicial pero no así el color transparente. Los trozos del molde de PTFE aumentan un 0,2 % con el EIM, pero rápidamente recuperan el aspecto y el peso inicial. En cambio los trozos de los moldes de nylon pierden cerca de un 1,5 % de peso con el contacto del EIM, pero en este caso no recuperan el peso, sino que lo van perdiendo con el paso del tiempo superando una pérdida superior al 4,5% del peso inicial.

## ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE.

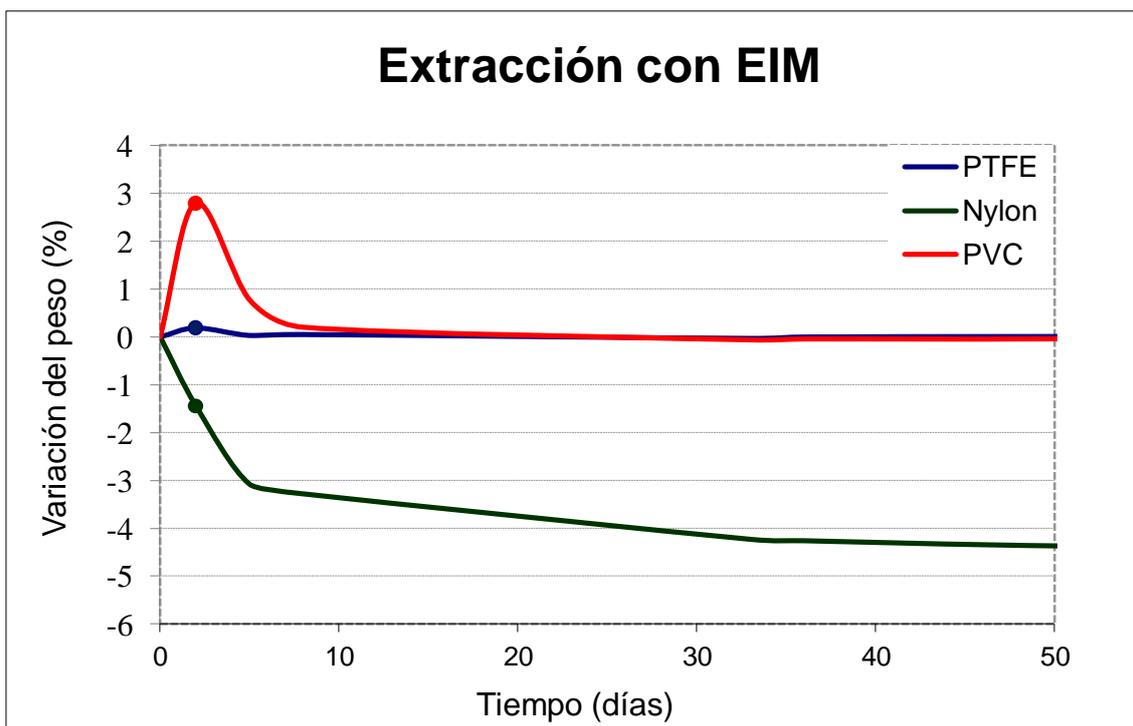


Fig. 72 Variación del peso de los trozos de los moldes empleados en la polimerización cuando se someten a una mezcla acuosa de EIM al 40% durante 24 horas a 70°C + 24 horas a 40°C, el punto indica el momento en el que se extrae el material de la mezcla.

La disolución acuosa de EIM que ha estado en contacto con los trozos de los tubos es liofilizada para eliminar el agua y poder realizar un espectro de  $^1\text{H}$ -RMN. Se trata de ver si el EIM ha extraído alguno de los compuestos añadidos a los plásticos que pudiera interferir en la polimerización de los hidrogeles de PVI. Primeramente sonicamos las muestras durante 20 minutos y luego las liofilizamos. Para este cometido utilizamos un liofilizador marca Heto Drywinner, acoplado a una bomba rotatoria Vacunbrand RZ 2.5

Para realizar el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN preparamos disoluciones de 19 mg del EIM que ha estado en contacto con los materiales de los moldes en 10 mL de acetona deuterada, y la ponemos en tubos Wilmad RMN de 400 MHz. El espectro se realiza con un equipo de RMN Bruker WB-400.

La Fig. 73 corresponde a los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los extractos del EIM. El espectro del EIM que ha estado en contacto con los moldes de PVC y PTFE (moldes en que el hidrogel de PVI tiene los valores más dispares al resto de los PVI polimerizados

## ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE.

en los otros materiales ensayados), no presenta contaminación de otros productos, coincidiendo sus espectros con el obtenido del EIM comercial.

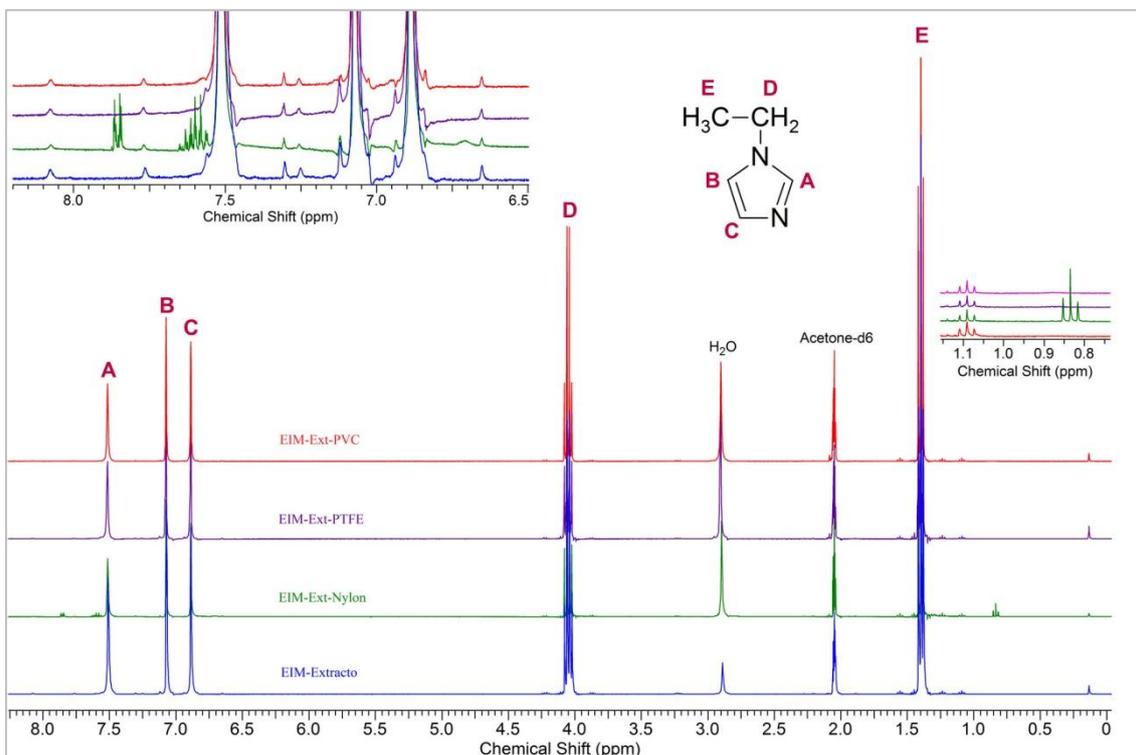


Fig. 73 Espectros de <sup>1</sup>H-RMN del EIM que ha estado en contacto con los materiales de los moldes utilizados en la polimerización de los hidrogeles de PVI.

Podemos concluir que la mezcla de reacción utilizada no extrae ningún aditivo presente en los moldes del diámetro interno de 2 mm utilizados en la polimerización de hidrogeles de PVI. Y por tanto que no se extrae ningún aditivo que interfiera en la reacción de polimerización.

## ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE.

### 6.3 ENSAYO DE HINCHAMIENTO DEL PVC.

Hasta ahora hemos visto que de los tubos usados en la fabricación de moldes para polimerizar dentro de ellos hidrogeles de PVI, el molde que ejerce más influencia, por el bajo rendimiento obtenido, ha sido el PVC. Una de las cosas que nos llama la atención es el cambio de color que adquieren los tubos de PVC empleados en la polimerización, lo que indica que si bien la mezcla de reacción no extrae aditivos de los tubos, los tubos de PVC podrían extraer material de la mezcla de reacción, (Fig. 74).



Fig. 74. Comparación del cambio de color que sufre un tubo de PVC empleado como molde, antes (marcados con flechas) y después de la polimerización del PVI.

Paralelamente al ensayo de extracción realizado con trozos de los tubos para ver si la mezcla de reacción utilizada extrae ningún aditivo presente en los moldes, se realiza un ensayo para ver si el molde de PVC extrae algún producto de la mezcla de reacción en cantidad suficiente que pueda interferir en la polimerización del PVI.

Para ello usamos una mezcla acuosa que contiene un 40% de 1-etilimidazol (EIM), con la que llenamos tubos de PVC de 2 mm de diámetro interno con las mismas características que los utilizados para la polimerización del PVI entrecruzado, (Fig. 74). Cerramos los tubos y los introducimos en un baño termostarizado en las mismas condiciones que hemos utilizado en la polimerización de los hidrogeles (24 horas a 70 °C mas otras 24 horas a 40 °C). Transcurrido este tiempo secamos los tubos con corriente de argón, y los pesamos y medimos para ver las modificaciones que han sufrido. Los resultados obtenidos nos indican que:

## ENSAYOS PARA DESCARTAR INFLUENCIAS AJENAS AL MATERIAL DEL MOLDE.

---

Los tubos de PVC utilizados en la síntesis del PVI tienen un aumento en el peso de un 0.75%, lo que corresponde a una adsorción de unos 8,2 mg de mezcla de polimerización. Se observa también que los tubos sufren una contracción en su dirección longitudinal de un 4,9%, y un incremento de su diámetro exterior de un 1,75% (Fig. 75). Al utilizar un tubo de PVC para el sector alimentario resistente al agua, estas alteraciones que sufre el tubo deben ser producidas por el contacto con el 1-etilimidazol y por consiguiente en las polimerizaciones son producidas por N-vinilimidazol. Según los cálculos realizados sobre el rendimiento obtenido, cuando se utiliza el molde de PVC de 2 mm de diámetro interior quedan 110 mg del monómero VI sin polimerizar.

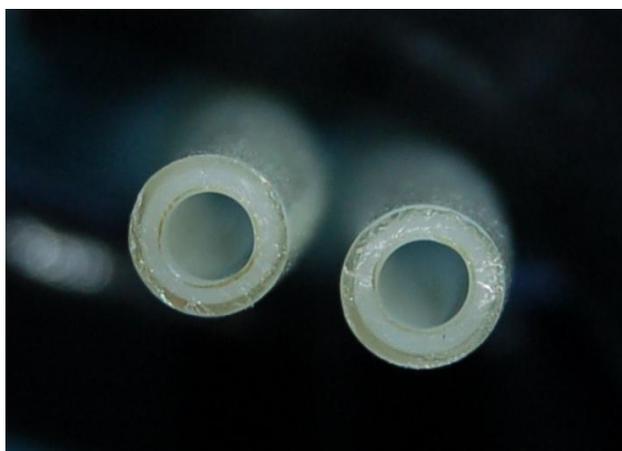


Fig. 75. Fotografía de un corte transversal de un tubo de PVC en el que se ve la influencia que ejerce la mezcla de EIM al 40% en un tubo de PVC cuando se somete a un ciclo de polimerización.

En la Fig. 75 podemos observar cómo, después de haber transcurrido el tiempo de polimerización, en los cortes transversales de los tubos de PVC aparecen dos zonas diferenciadas, una interior opaca, y otra exterior transparente, indicativo de una modificación interior del tubo.

Podemos concluir que el tubo de PVC de diámetro interno de 2 mm utilizado en la polimerización de hidrogeles de PVI no extrae una la cantidad suficiente de monómero para disminuir tanto el rendimiento obtenido. Y por tanto los tubos empleados no extraen una cantidad significativa de mezcla de reacción que interfiera de forma significativa en la reacción de polimerización.



---

## **7 POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).**

## **POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).**

---

## 7.1 INTRODUCCIÓN.

La forma más adecuada de comprobar si el material del molde ejerce una transferencia de cadena, es utilizando la ecuación de Mayo. Para ello debemos diseñar una polimerización lineal, pero esta vez restringiendo los moldes empleados al tamaño que previamente nos ha demostrado que ejerce más influencia en el hidrogel, el tamaño de 2 mm de diámetro interior. De los materiales ensayados anteriormente elegimos para este estudio los moldes de teflón, nylon, y vidrio ácido. El Teflón y el vidrio ácido mostraron ser los extremos opuestos en las propiedades de hidrogel entrecruzado, y el nylon fue intermedio.

La polimerización lineal nos permitirá, además, poder comprobar si la  $T_g^L$  utilizada en la ecuación de Gibbs-DiMarzio cambia al modificar el material del molde. En caso afirmativo, en la planificación experimental debemos utilizar la misma concentración de monómeros que en la mezcla inicial (40g/L), que hemos utilizado para determinar la  $T_g$  en el interior y exterior del h-PVI.

### 7.1.1 Polimerización radical en fase homogénea.

Flory fue el primero en describir el principio de la transferencia de cadena, en un artículo sobre la cinética de polimerización de los polímeros vinílicos, donde hace referencia a una abundancia de pruebas que demuestran que el peso molecular del polímero disminuye con la dilución del monómero en un disolvente inerte [Flory 1937]. Como un posible mecanismo para este efecto, indica que se puede deber a una saturación del radical libre con un átomo de otra molécula. Por ejemplo, esta molécula puede ser un monómero, un polímero o una molécula de disolvente. Pero el mecanismo por el cual se produce no estaba definido. F. R. Mayo vio la relevancia de esta propuesta de Flory y propuso una ecuación por la cual se puede evaluar este mecanismo que hace disminuir el grado de polimerización [Mayo 1943].

La transferencia de cadena la define la IUPAC [Penczek 2008] como la reacción química que ocurre durante una polimerización en cadena, en la que un centro activo se transfiere desde un oligómero o macromolécula creciente a otra molécula o a otro sitio en la misma molécula.

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

### 7.1.2 Mecanismo básico.

El mecanismo básico de la polimerización radical en fase homogénea es un proceso en cadena que puede describirse mediante el siguiente esquema de etapas:

Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2R\cdot$	$v_i = \frac{d[M\cdot]}{dt} = 2fk_d[I]$
Iniciación	$R\cdot + M \xrightarrow{k_i} RM\cdot$	
Propagación	$RM\cdot + M \xrightarrow{k_p} RM_2\cdot$	$v_p = k_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$
	.....	
	$RM_{n-1}\cdot + M \xrightarrow{k_p} RM_n\cdot$	
	.....	
Terminación	$RM_n\cdot + RM_m\cdot \xrightarrow{k_t} \text{Polímero}$	$v_t = \frac{d[M\cdot]}{dt} = 2k_t[M\cdot]^2$
	$RM_n\cdot + RM_m\cdot \xrightarrow{k_{tc}} RM_{n+m}$	
	$RM_n\cdot + RM_m\cdot \xrightarrow{k_{td}} M_n + M_m$	

Donde:  $k_d$ : constante de velocidad de descomposición del iniciador

$k_i$ : constante de velocidad de iniciación

$k_p$ : constante de velocidad de propagación

$k_t$ : constante de velocidad de terminación

I designa la molécula de iniciador que se descompone en radicales libres  $R\cdot$ .

$RM_n\cdot$  es un macrorradical que ha alcanzado el grado de polimerización n.

$[M\cdot]$  es la concentración total de cadenas radicales existentes

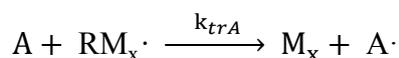
$[I]$  es la concentración de iniciador.

t es el tiempo necesario para el proceso.

f es el factor de eficacia del iniciador

$fk_d$  se denomina constante de descomposición eficaz.

La reacción de transferencia podría escribirse genéricamente como:



Incorporando la etapa de transferencia al esquema cinético básico de la polimerización radical, la velocidad de transferencia al agente A ( $v_{tr}$ ) puede escribirse:

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

---

$$v_{trA} = k_{trA}[A][M\cdot]$$

donde A es el molde.

En presencia de agentes de transferencias, el número de cadenas de polímero que se forman ya no coincide con el número de centros activos que se destruyen (o generan), como es el caso en ausencia de transferencias. En su lugar, se forma una cadena de polímero cada vez que se destruye un centro (terminación) y cada vez que ocurre una transferencia.

Para el cálculo de la longitud de cadena cinética, el número de monómeros que se consumen es  $v_p$ , y el número de cadenas poliméricas que se forman es la suma de las que se obtienen por terminación y por transferencias

$$\bar{v} = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p[M][M\cdot]}{2k_t[M\cdot]^2 + \sum_0^l k_{trJ}[J][M\cdot]}$$

donde el sumatorio se extiende desde cero transferencias (ausencia de transferencias,  $k_{tr} = 0$ , hasta  $l$ ) y J puede ser monómero (M), iniciador (I), disolvente (S), molde (A), etc.

Si consideramos únicamente las transferencias al molde:

$$\bar{v} = \frac{k_p[M][M\cdot]}{2k_t[M\cdot]^2 + k_{trA}[A][M\cdot]}$$

Calculando la inversa de la longitud de cadena cinética

$$\bar{v}^{-1} = \frac{2k_t[M\cdot]^2 + k_{trA}[A][M\cdot]}{k_p[M][M\cdot]} = \frac{2k_t[M\cdot]^2}{k_p[M][M\cdot]} + \frac{k_{trA}[A][M\cdot]}{k_p[M][M\cdot]}$$

Si llamamos  $\bar{v}_0$  al valor que  $\bar{v}$  alcanzaría teóricamente en ausencia de transferencias

$$\bar{v}^{-1} = \bar{v}_0^{-1} + \frac{k_{trA}[A]}{k_p[M]}$$

Si sustituimos la longitud de cadena por el grado de polimerización promedio en número, obtenemos la denominada *ecuación de Mayo*:

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{\bar{x}_{n_0}} + \frac{k_{trA}[A]}{k_p[M]}$$

Se puede definir la *constante de transferencia*  $C_A = \frac{k_{trA}}{k_p}$

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{\bar{x}_{n_0}} + \sum \frac{k_{trA} [A]}{k_p [M]}$$

y donde [A] es la concentración del molde, que al ser sólido, por definición vale 1. De esta manera la ecuación de Mayo queda de la forma<sup>1</sup>:

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{\bar{x}_{n_0}} + C_A \frac{1}{[M]}$$

El valor de las constantes de transferencias de cada uno de los moldes puede obtenerse determinando experimentalmente  $\bar{x}_n$ , en función de la concentración de monómero.

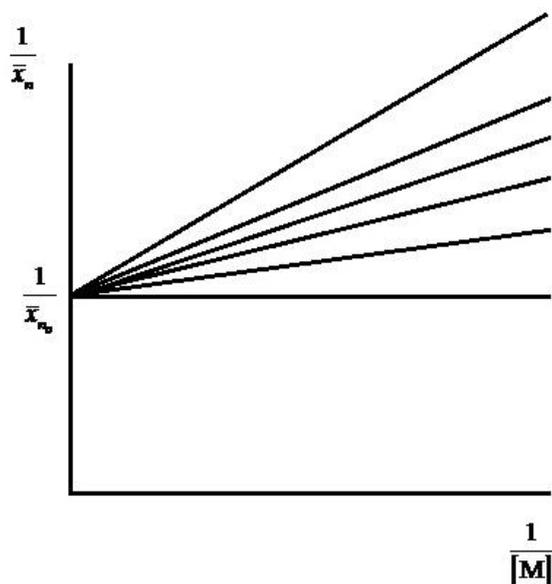


Fig. 76. Previsión del efecto del molde en el grado de polimerización.

Representando el inverso del grado de polimerización promedio en número,  $1/\bar{x}_n$ , frente al inverso de la concentración de monómero,  $1/[M]$ , debemos obtener una recta para cada molde con  $1/\bar{x}_{n_0}$  como ordenada en el origen y cada una de las constantes de transferencia  $C_A$  como pendiente, tal y como aparece reflejada en la Fig. 76. En nuestro caso  $1/\bar{x}_{n_0}$ , puede contener tanto el valor de  $\bar{v}_o$ , en ausencia total de transferencias, o

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{\bar{x}_{n_0}} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_{MOD} \frac{[MOD]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_A \frac{1}{[M]} + C_M$$

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

---

incluir todas las demás transferencias que se den en el sistema. Ya que *por el diseño experimental utilizado, todas las demás transferencias serán constantes para todos los moldes ensayados.*

Para calcular el grado de polimerización promedio en número, basta con obtener experimentalmente el peso molecular en número.

$$\bar{M}_n = \bar{x}_n \cdot M_0 \rightarrow \frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{M_0}{\bar{M}_n}$$

El peso molecular en número se puede obtener mediante la cromatografía de exclusión por tamaños (SEC o GPC cromatografía de permeación de gel), ya que, con esta técnica, podemos obtener la distribución completa de pesos moleculares de una muestra, y de esta forma calcular los distintos promedios estadísticos: promedio en número,  $\bar{M}_n$ , promedio en peso,  $\bar{M}_w$ , y anchura de la distribución de tamaños moleculares, a través de la polidispersidad,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ . Es una técnica relativa, no suministra valores absolutos, sino que requiere de un calibrado con fracciones monodispersas del mismo polímero. Aunque también es posible utilizar en el calibrado un polímero distinto al que queremos caracterizar, pero en este caso, el calibrado se basa en la comparación de volúmenes hidrodinámicos, denominándose calibrado universal. En esta cromatografía, la fase estacionaria es un gel hinchado, donde las moléculas de polímero más pequeñas penetran en los poros del relleno, mientras que las que tienen un tamaño superior al poro son excluidas y eluyen más rápidamente.

Para trazar la recta de la ecuación de Mayo y poder comprobar si existe una transferencia de cadena al molde, sintetizamos l-PVI, utilizando la misma concentración de monómero de los hidrogeles entrecruzados y dos más, una por encima y otra por debajo de la anterior, es decir, concentraciones totales de monómeros de 30, 40 y 50 g/L que corresponden a unas concentraciones molares de 3.1871, 4.2492 y 5.3128  $\pm$  0.0006 mol/L, respectivamente. Usamos la misma técnica de preparación y llenado de los moldes, y los mismos tiempos y temperaturas de polimerización que hemos empleado hasta ahora con el h-PVI entrecruzado.

### 7.2 RESULTADOS.

#### 7.2.1 Temperatura de transición vítrea, $T_g$ l-PVI.

Los resultados de la temperatura transición vítrea,  $T_g$ , se dan en la Tabla 31 y los cromatogramas en la Fig. 77. Hay dos puntos a considerar: primero, la diferencia entre los polímeros obtenidos en diferentes materiales; y segundo, la similitud entre las concentraciones en el mismo material. La  $T_g$  en nylon es prácticamente constante, independiente de la concentración de monómero. En el vidrio ácido, hay una pequeña variación ( $\leq 1,5$  °C), sin ninguna tendencia. En teflón, la variación es algo más grande ( $\leq 2,5$  °C) con una tendencia de aumento de  $T_g$  a medida que aumenta la concentración de monómero. Todas estas diferencias entre las concentraciones en un material dado son más pequeñas que las diferencias entre los materiales. Si tomamos los valores medios de las tres concentraciones en un material dado, entonces la diferencia entre los materiales alcanza a ser tan grande como 6,7 °C (PTFE-VA). Si tenemos en cuenta las concentraciones individuales, entonces la diferencia entre los materiales crece a 9,0 °C (PTFE30-VA30). En cualquier caso, la influencia del material sobre la transición vítrea es clara, para todas las concentraciones de monómero estudiados.

% VI (g/100 mL)	$T_g$ (°C)		
	VA	N	PTFE
30	181.6	178.1	172.6
40	180.1	178.2	174.4
50	180.4	178.2	175.1

Tabla 31. Temperaturas de transición vítrea de los polímeros sintetizados en los moldes de diferentes materiales.

# POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

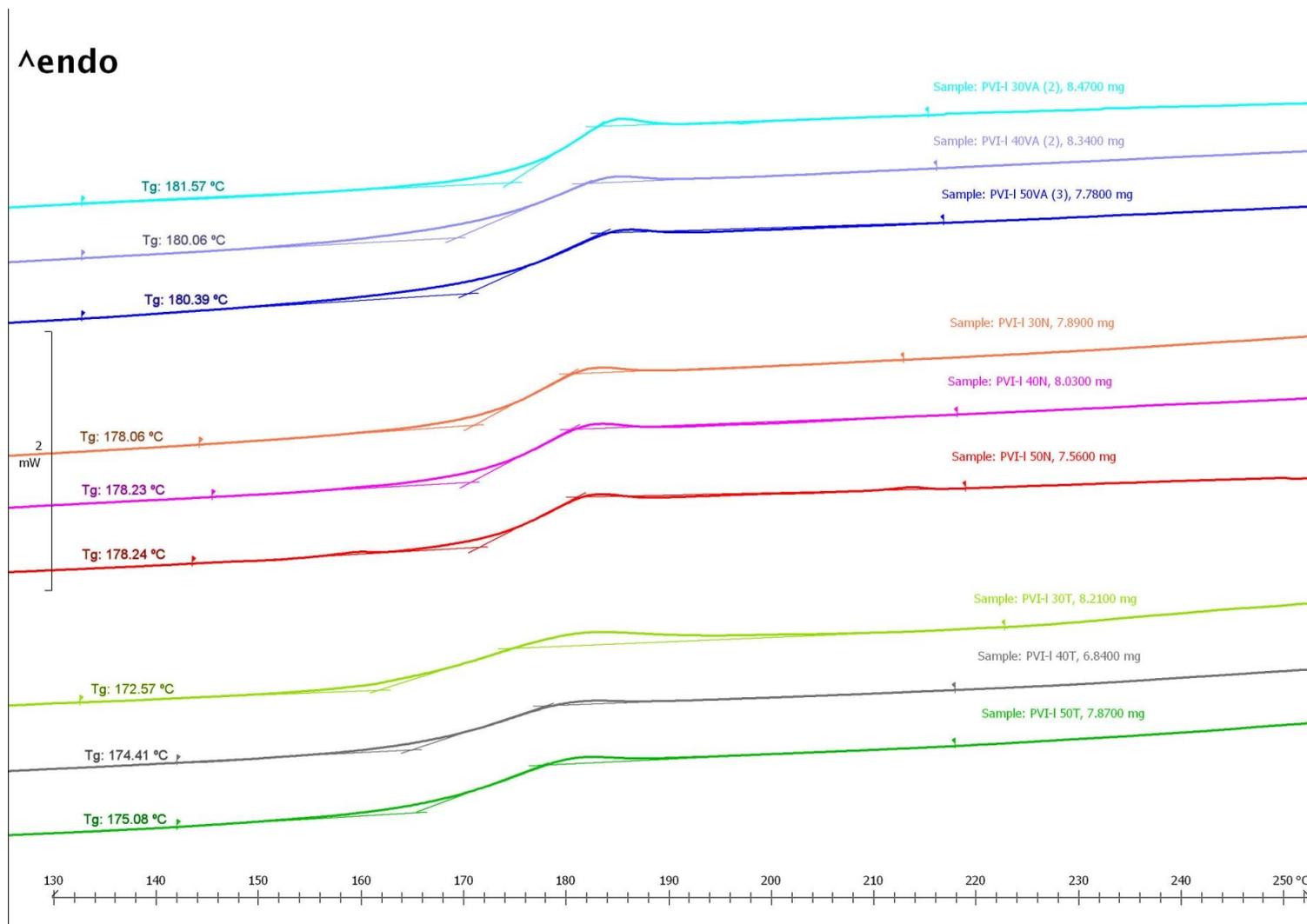


Fig. 77 Cromatogramas del PVI lineal polimerizado en moldes 2mm de diámetro interior y de diferentes materiales VA, nylon y PTFE



## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

Las diferencias en la  $T_g$  de un polímero dado suelen estar relacionadas con diferentes tacticidades de la cadena. Un caso típico es PMMA, donde la  $T_g$  de las formas syndio e iso pura difieren tanto como 82 °C [Pouchlý 1982]. En la polimerización por radicales libres, se espera que los polímeros sean principalmente atácticos, pero, sin embargo, hemos estudiado la tacticidad para ver si el material de la pared tiene alguna influencia, como ocurre con el medio y la temperatura [Ebdon 1984]. La tacticidad de las cadenas de PVI se puede determinar en los espectros de RMN de la señal correspondiente al protón solo, que está unido al carbono metino en la columna vertebral de la cadena. Esta señal se divide en tres componentes, que se suelen atribuir a las tríadas iso (*i*), hetero (*h*), y syndio (*s*) [Ebdon 1984, Tan 1980, Güven 2004, Barboiu 1995]. Las tríadas *i* y *h* dan picos individuales, pero la tríada *s* da un triplete. Hemos determinado la tacticidad de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{D}_2\text{O}$ , donde aparece la señal del grupo metino en 2,53-2,78 (*s* triplete), 3,11 (*h* pico), y 3,69 (*i* pico) ppm (Fig. 78). Los resultados se muestran en la Tabla 32.

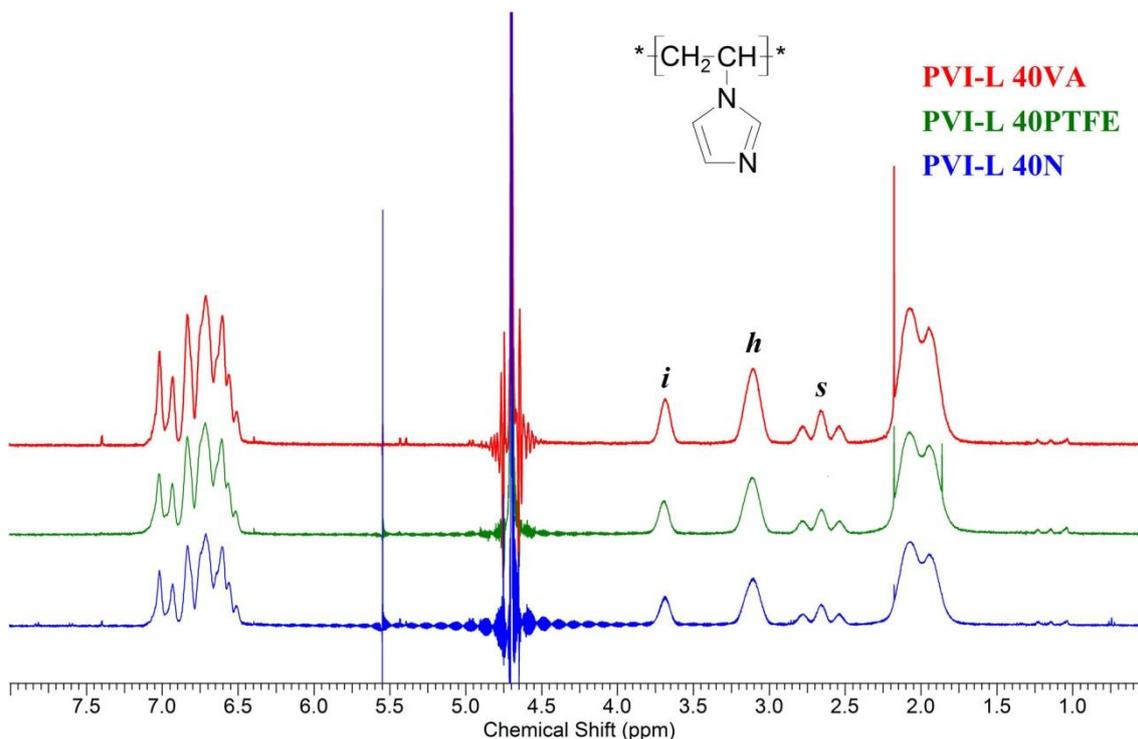


Fig. 78 Espectros de  $^1\text{RMN}$  de soluciones en  $\text{D}_2\text{O}$  de los polímeros sintetizados en los moldes de diferentes materiales (a partir de la concentración de monómero 40 g/100 mL).

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

Material	Triads (%)		
	<i>Iso</i>	<i>Hetero</i>	<i>Syndio</i>
VA	20.7	52.0	27.3
N	20.4	51.8	27.8
PTFE	20.3	51.4	28.3

Tabla 32. Tacticidad de los polímeros sintetizados en los moldes de diferentes materiales (a partir de la concentración de monómero 40 g/100 ml), determina a partir de la señal del protón del metino en espectros de <sup>1</sup>RMN de soluciones de l-PVI en D<sub>2</sub>O.

Los polímeros son atácticos, con predominio de las tríadas heterotáctico, como sucede en otros PVI, como se ha comunicado en otros trabajos [Ebdon 1984]. El hecho importante aquí es que la tacticidad es la misma para los tres polímeros, sin diferencias sensibles entre los polímeros obtenidos en vidrio ácido, nylon, o teflón (Tabla 32). Esto significa que las diferentes T<sub>g</sub>'s que se han encontrado, dependiendo del material, no se deben a la tacticidad, sino que tienen otro origen. La explicación más natural es que los polímeros obtenidos en diferentes materiales son de diferentes pesos moleculares. Esta explicación es confirmada por los resultados de la SEC, como veremos más adelante.

### 7.2.2 Viscosidad intrínseca.

Para el cálculo de la viscosidad intrínseca utilizamos las ecuaciones empíricas encontradas por Huggins y Kraemer, que relacionan la viscosidad y la concentración de polímero, y que truncadas en una relación lineal, su ordenada en el origen es igual a la viscosidad intrínseca para disoluciones diluidas.

$$\text{Extrapolación de Huggins: } \eta_{sp}/c_i = [\eta] + k_H[\eta]^2 c_i$$

$$\text{Extrapolación de Kraemer: } (\ln \eta_r)/c_i = [\eta] + k_K[\eta]^2 c_i$$

Donde *c* es la concentración de polímero en la solución (g/dL),  $\eta_{sp}$  y  $\eta_r$  la viscosidad específica y relativa respectivamente, y  $k_H$  y  $k_K$  las constantes de Huggins y Kraemer respectivamente. Ambas extrapolaciones fueron lineales en el rango utilizado de 0,2 a 1,0 g/dL (Fig. 79, Fig. 80 y Fig. 81). La ordenada en el origen de las extrapolaciones (viscosidad intrínseca) se obtuvo con unas diferencias  $\leq 1\%$ . La suma de las constantes  $k_H$  y  $k_K$  estuvo en el intervalo de 0,6 a 0,7.

Los resultados de viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , se dan en la Tabla 1. Es evidente que el material del molde de reacción tiene una influencia notable en la viscosidad intrínseca

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

del polímero obtenido.  $[\eta]$  es casi el doble cuando los polímeros se obtienen en vidrio ácido que cuando se obtienen en teflón. En nylon el polímero tiene un valor intermedio entre ellos. Lo mismo que con la  $T_g$ , esto se puede explicar si los pesos moleculares son más grandes en los polímeros obtenidos en vidrio ácido, algo menor en los obtenidos en nylon, y más bajos en los obtenidos en teflón. Los resultados de la SEC confirman esta clasificación, como veremos más adelante. Con respecto a las diferencias debido a la concentración en cada material, encontramos que las diferencias son mucho más pequeñas que las encontradas entre los materiales a una concentración dada. Hay una clara tendencia al aumento  $[\eta]$  con concentración en vidrio ácido y en teflón, pero la tendencia es poco clara en nylon.

% VI (g/100 mL)	$[\eta]$ (mL/g)		
	VA	N	PTFE
30	1,110	0,779	0,601
40	1,145	0,825	0,627
50	1,231	0,821	0,651

Tabla 33. Viscosidades de los polímeros sintetizados en los moldes de diferentes materiales.

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

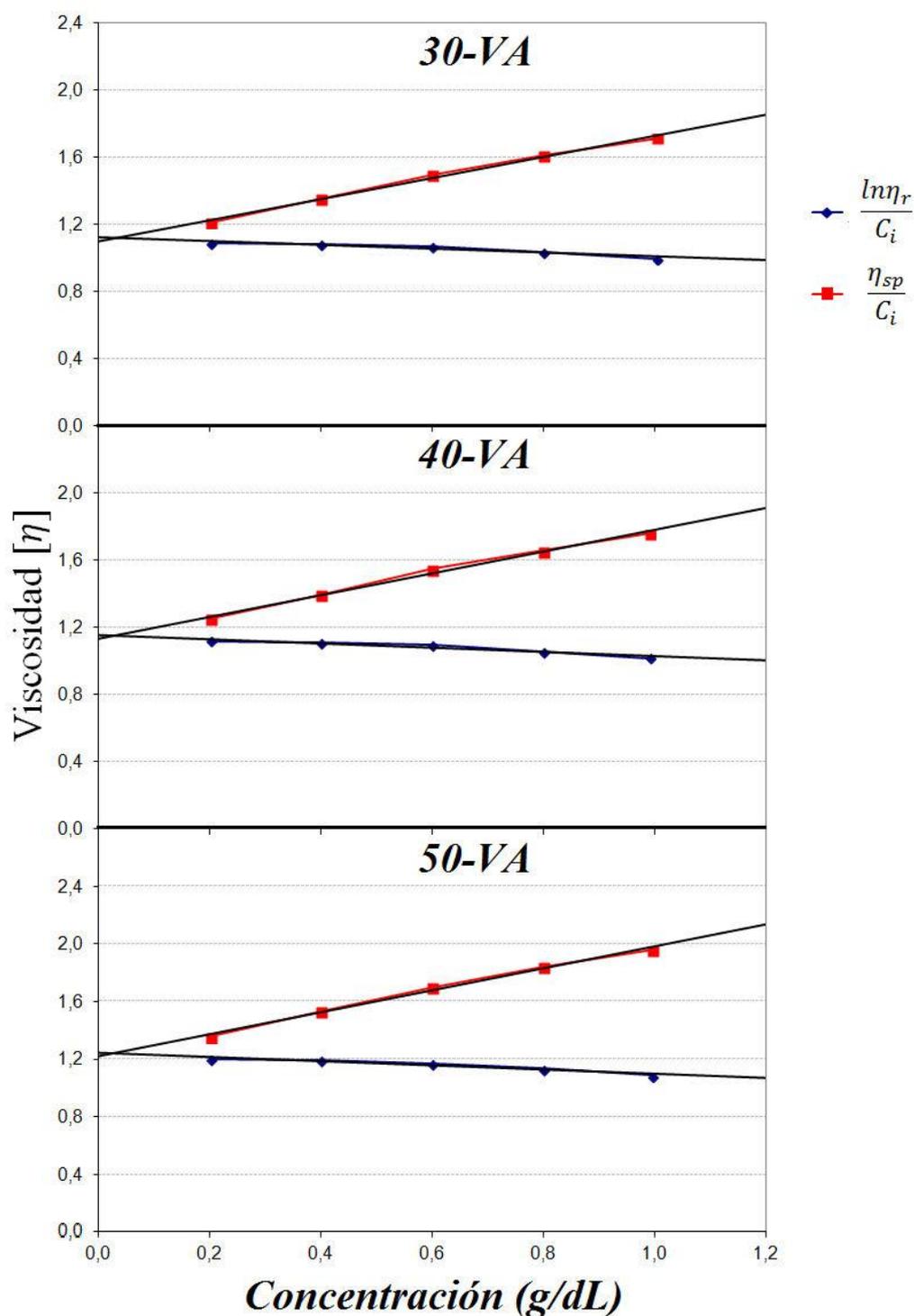


Fig. 79 Extrapolaciones de Huggins y Kraemer para el l-PVI polimerizado en moldes de vidrio ácido a concentración total de monómeros 30, 40 y 50 g/L (30-VA, 40-VA y 50-VA respectivamente) a 30°C.

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

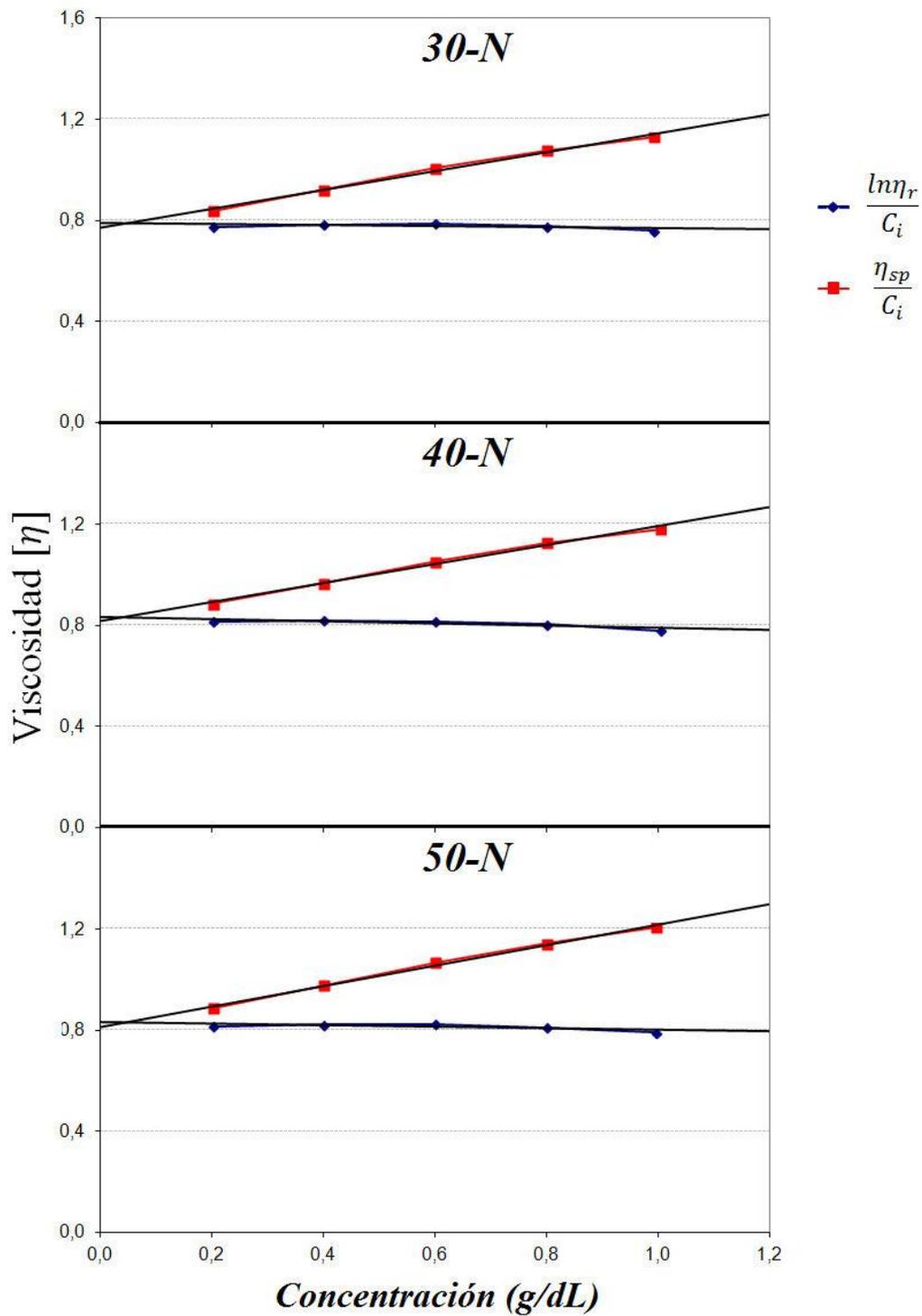


Fig. 80 Extrapolaciones de Huggins y Kraemer para el l-PVI polimerizado en moldes de nylon a concentración total de monómeros 30, 40 y 50 g/L (30-N, 40-N y 50-N respectivamente) a 30°C.

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

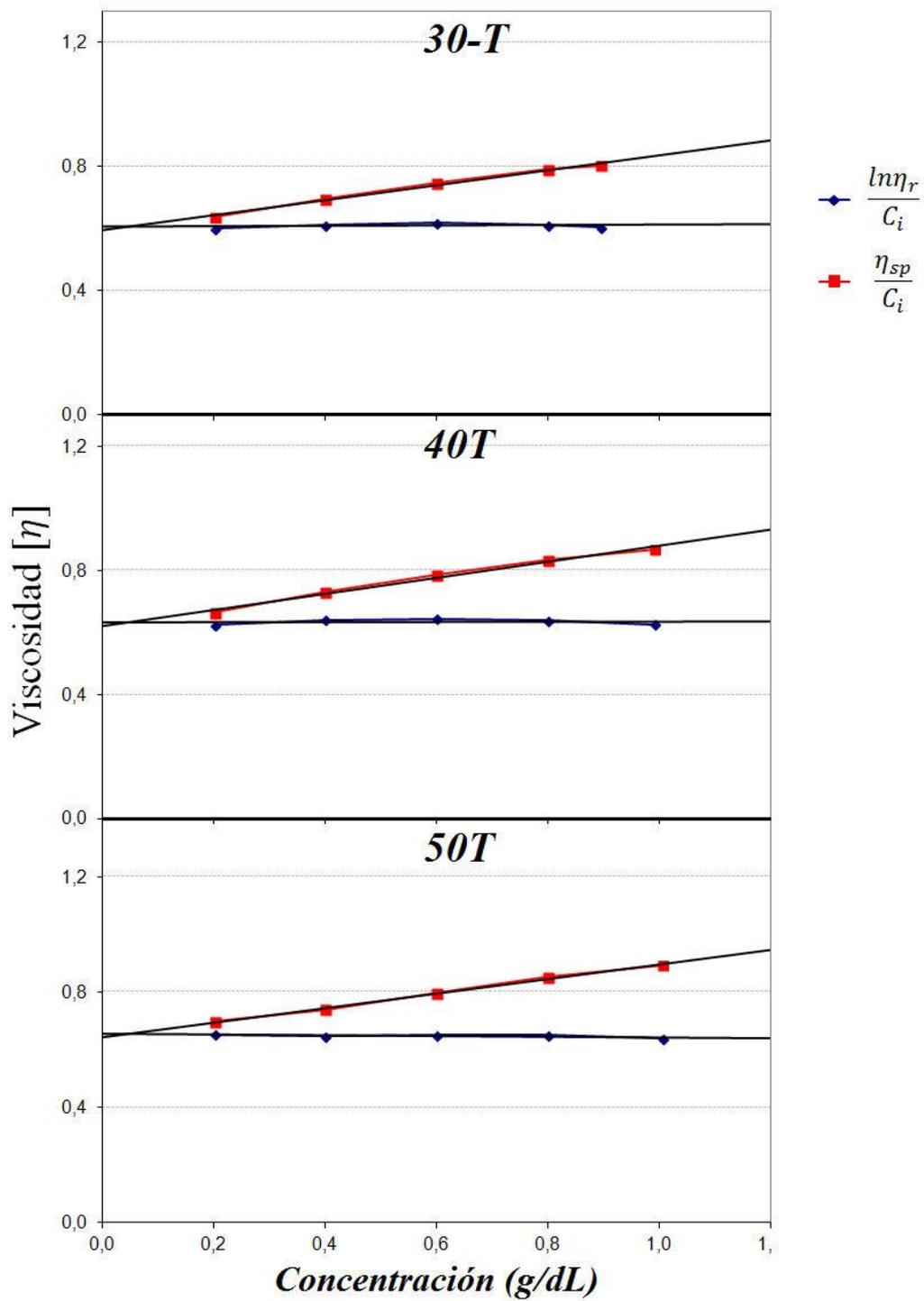


Fig. 81 Extrapolaciones de Huggins y Kraemer para el l-PVI polimerizado en moldes de PTFE a concentración total de monómeros 30, 40 y 50 g/L (30-T, 40-T y 50-T respectivamente) a 30°C.

### 7.2.3 Cromatografía.

Consideremos primero los polímeros obtenidos en **nylon** cuyos cromatogramas se muestran en la Fig. 82. La forma de los tres cromatogramas es totalmente similar, independientemente de la concentración de monómero. El pico está a 14,6 min. Además, hay dos hombros, uno antes, otro después del pico. Estos hombros son indicativo de la existencia de dos picos adicionales que están sin resolverse. A partir de la forma de los hombros se estima que estos picos no resueltos deben estar a 13,1 min y 15,7 min.

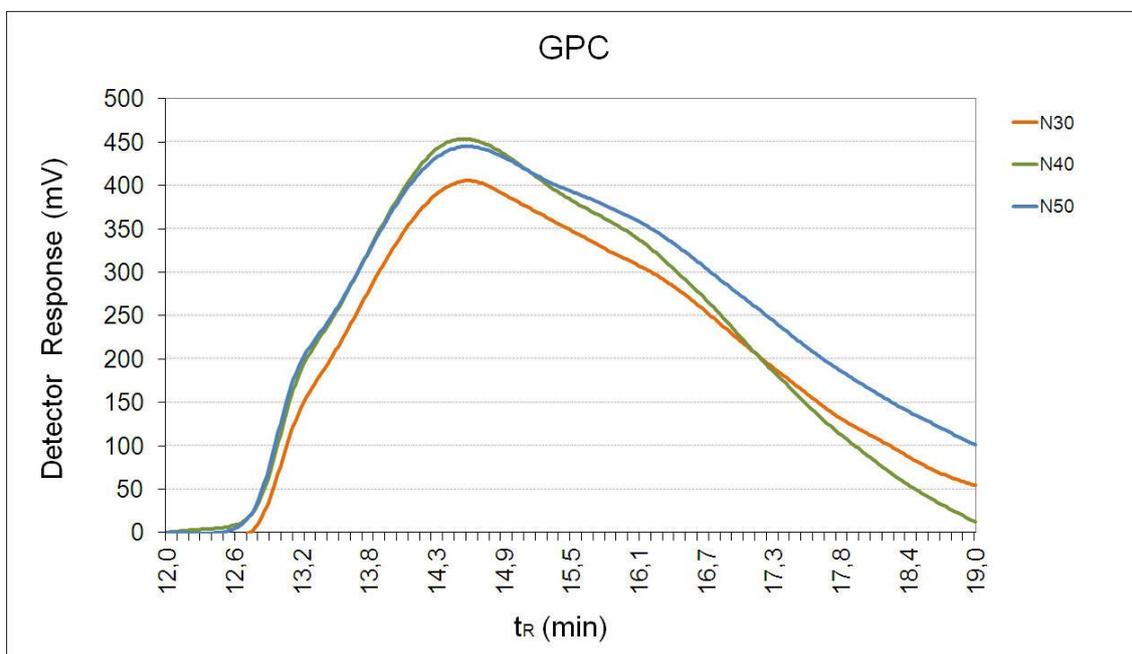


Fig. 82. Cromatogramas de exclusión tamaño de los polímeros lineales sintetizados en los moldes de nylon de 2 mm de diámetro interior, a diferentes concentraciones de monómero de partida.

Estamos ahora en los polímeros obtenidos en **vidrio ácido** cuyos cromatogramas se muestran en la Fig. 83. Vemos que los cromatogramas tienen dos picos. El primer pico está a 13,1 min, en la misma posición en la que los polímeros obtenidos en nylon tienen un hombro. El segundo pico está entre 14,2 y 14,4 min, muy cerca del pico simple de los polímeros en nylon. Finalmente, después de este segundo pico de los polímeros en vidrio ácido, también hay un hombro, lo que indica de nuevo que existe un pico adicional que sigue sin resolverse. De la forma de este hombro estimamos este pico adicional no resuelto están entre 15,6 y 15,8 min, la misma posición que se ha encontrado para el pico no resuelto de los polímeros en nylon. La posición de los picos

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

no resueltos puede estar mejor ubicada mirando a la derivada del cromatograma, como veremos más adelante.

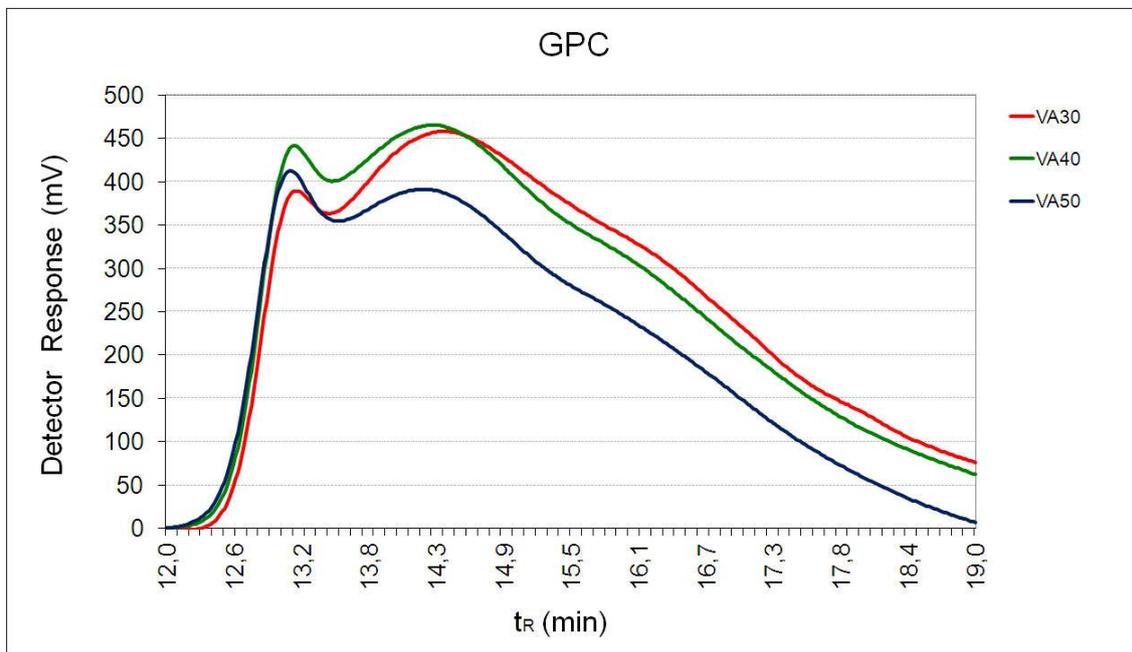


Fig. 83. Cromatogramas de exclusión tamaño de los polímeros lineales sintetizados en los moldes de vidrio ácido de 2 mm de diámetro interior, a diferentes concentraciones de monómero de partida.

En resumen, los cromatogramas de los polímeros obtenidos en vidrio ácido y en nylon son similares, ya que muestran los mismos tres picos a veces prácticamente a igual elución, aunque la importancia relativa de cada pico es diferente dependiendo del material: el pico de la primera elución es claramente un máximo en el vidrio ácido y un hombro en el nylon.

La concentración de monómero tiene una ligera influencia en los picos obtenidos en el vidrio ácido; la elución del pico es antes, a medida que la concentración de monómero crece: 14.4-14.3-14.2 min y 15.8-15.7-15.6 min, para VA30-VA40-VA50, respectivamente. Este desplazamiento parece debido a la superposición con el pico vecino, especialmente en la aproximación del segundo pico hacia el primero, que corre paralela al aumento de la altura de la primera.

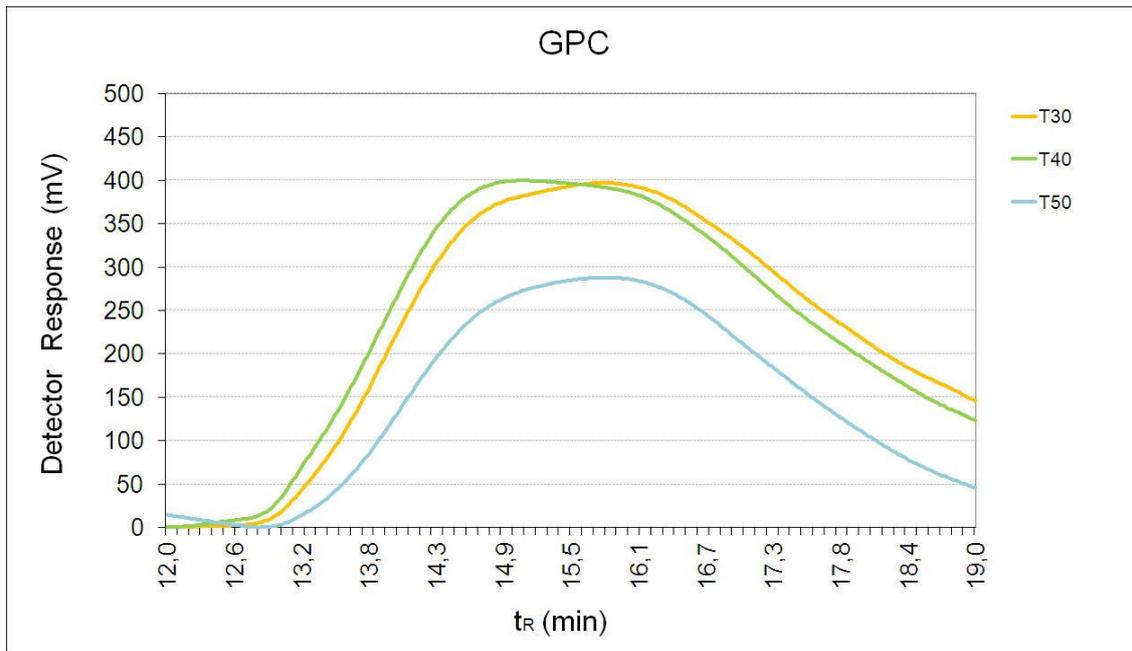


Fig. 84. Cromatogramas de exclusión tamaño de los polímeros lineales sintetizados en los moldes de PTFE de 2 mm de diámetro interior, a diferentes concentraciones de monómero de partida.

Consideremos ahora los polímeros obtenidos en **teflón** cuyos cromatogramas se muestran en la Fig. 84. Hay similitudes con los dos casos precedentes, pero diferencias también. La concentración de monómero aquí tiene una influencia compleja. Buscamos una señal equivalente al primer pico detectado anteriormente en 13,1 min y sin duda hay un hombro allí. Dado que es más bien débil, tratamos de localizarlo con más certeza usando la derivada del cromatograma. La derivada de este tramo de tiempo de elución, para los polímeros obtenidos en estos tres materiales, a una concentración de monómero fija, se comparan en la Fig. 85. En 13,1 min, la derivada da: (i) un cero en vidrio ácido (pico en el cromatograma); (ii) una inflexión entre el máximo y el mínimo de nylon (hombro claro en el cromatograma); (iii) y una inflexión borrosa en teflón (hombro débil en el cromatograma).

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

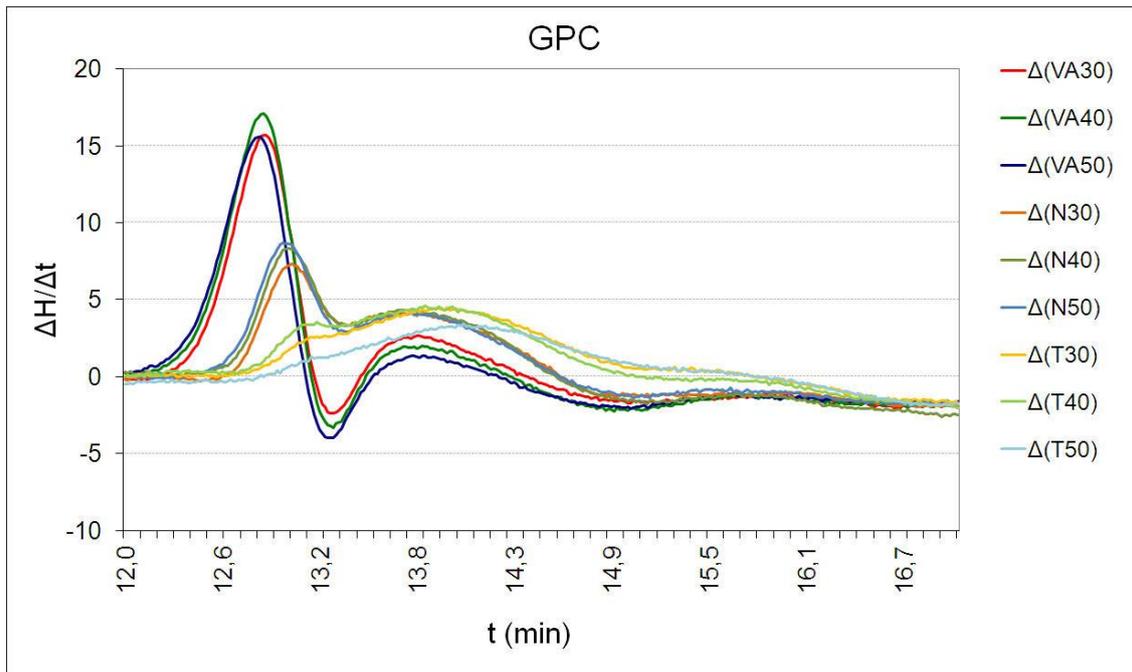


Fig. 85. Derivada de los cromatogramas de los polímeros lineales sintetizados en los moldes de vidrio ácido, nylon y PTFE de 2 mm de diámetro interior, a diferentes concentraciones de monómero de partida.

La siguiente característica que viene en los cromatogramas de polímeros obtenidos en teflón (Fig. 84) es un máximo ancho. Este amplio máximo obtenido en teflón, está situado a unos 15,8 min, para PTFE30 y PTFE50, por tanto, prácticamente coincidente con el último hombro en vidrio ácido y en nylon. En el caso de PTFE40, el máximo del cromatograma se desplaza a 15,1 min, y el pico característico a 15,8 min no se ve en esta concentración de monómero, porque está oculto por el desplazamiento del máximo. Sin embargo, está presente también en PTFE40, como puede verse en la derivada del cromatograma. En este tramo de tiempos de elución, los derivados de los polímeros en los tres materiales, a esta concentración fija, se comparan en la Fig. 85. En 15,7-15,8 min, la derivada tiene un máximo en el vidrio ácido y en nylon (correspondiente al hombro borroso en el cromatograma). En teflón, la derivada de PTFE40 sigue una tendencia totalmente similar, pero un poco perturbada por la proximidad del cero en 15,1 min (máximo en el cromatograma).

Por lo tanto, a 15,7-15,8 min en los tres materiales hay presente un pico (real o no resuelto). El pico a 14,2 a 14,6 min, que en el vidrio ácido y en nylon es predominante, puede estar presente también en teflón, estando contenido en el máximo. Pero al ser tan ancho, casi una meseta, queda oculto. El rango de este máximo tan ancho comienza

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

aproximadamente en 14,5 min y se extiende hasta los 16,5 min, además de recoger las contribuciones que en el vidrio en ácido y nylon son un pico y un hombro, también contiene otras contribuciones que son de pesos moleculares más bajos.

### 7.2.4 *Discusión.*

Por lo menos, tres especies poliméricas diferentes se identifican en los cromatogramas. El material del molde donde se polimeriza el monómero tiene una fuerte influencia sobre la abundancia relativa de estas especies de polímero en lo que es la distribución global. El monómero vinilimidazol tiene dos especies moleculares: neutra y protonada. La polimerización en el agua puede implicar cualquiera de ellas. Parece claro que la primera especie que eluye (13,1 min) se puede asignar a la fracción de la especie protonada (Fig. 86). Aparece como un pico claro y separado cuando la superficie del molde es de vidrio ácido. En los otros materiales también se detecta, pero en una proporción mucho más reducida, siendo un hombro claro en nylon y sólo un hombro débil en teflón. El nylon todavía es hidrófilo, pero el teflón es hidrófobo; se espera que, por lo tanto, aparezcan menos especies protonadas en este último.

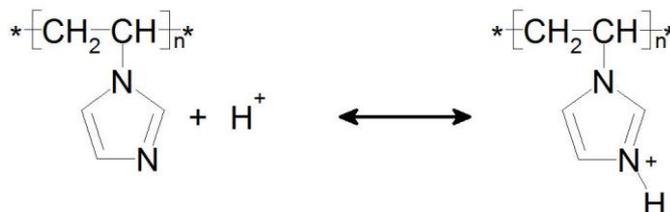


Fig. 86. Reacción de protonación de hidrogeles de Poli(N-vinilimidazol) modificado de Piérola [2004].

Hay otra razón para la asignación de este pico de la adición a través de la forma protonada del VI. Puesto que eluye primero, corresponde a las especies poliméricas que tienen el mayor peso molecular. Se sabe que en la polimerización lineal de VI en agua, el peso molecular obtenido es mucho mayor cuando el pH es ácido que cuando es neutro [Bamford 1981]. En este caso, el medio no es ácido, es agua pura, pero la pared tiene su influencia y promueve la forma protonada cuando está formada por cristal ácido. Dado que se ha detectado esta especie de polímero también en nylon y teflón, podemos decir que existe algún tipo de propagación para dar la forma protonada que siempre está presente. La mayor parte de la distribución eluye más tarde, entre 14,2 a 14,7 min, y esto debe corresponder al polímero que tiene la forma neutra del VI.

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

---

Que la forma protonada del PVI da un peso molecular superior a la forma neutra se dedujo comparando el producto de diferentes polimerizaciones, cada una de ellas llevadas a cabo a un pH diferente [Bamford 1981]. Aquí, obtenemos ambos pesos moleculares en una sola polimerización, gracias a la influencia de la pared. Además, incluso cuando la pared no es ácida, como en nylon y teflón, se forman algunos polímeros de PVI en su forma protonada. Por lo tanto, en la polimerización en agua sin añadir ácido siempre se tiene algo de PVI en su forma protonada, simplemente porque VI es una base con respecto al agua.

Además de las dos especies poliméricas que dan los dos primeros picos, hay una tercera especie de polímero, a tiempos más largos, que corresponde a un peso molecular más bajo. Podría ser una especie de polímero originado en una etapa de degradación en la polimerización, o por medio de una transferencia de cadena. No hay evidencia de que una tercera especie se haya mencionado en estudios anteriores sobre la polimerización lineal de VI. Sin embargo, con el fin de explicar la cinética de polimerización VI, se propuso un paso en el que el radical de propagación se añade al monómero en la posición 2, dando un estabilizado por resonancia radical en la posición 3, que no es reactivo para su posterior propagación [Bamford 1981, Hutchinson 2013]. Esta adición seguida de estabilización por resonancia se denominó “*adición degradativa*” [Bamford 1981]. Puede ser responsable de la tercera especie de polímero en los cromatogramas, debido a que la longitud de cadena de esta tercera especie es menor que la de las cadenas que componen el pico principal. Esta especie fue postulada para justificar la cinética de la polimerización, pero nunca ha sido identificada como una especie separada y distinguible en la distribución de pesos moleculares. En este sentido, señalar que en los cromatogramas aparece una especie de longitud más corta que eluye a aproximadamente 15,7 min, lo que podría ser una evidencia para tal etapa de degradación. Esta especie se detectó en los tres materiales, por lo que es una característica general de la polimerización. Sin embargo, su importancia relativa varía: es más importante en el teflón, donde es predominante. De hecho, la distribución de pesos del l-PVI obtenida en el teflón se desplaza en particular hacia pesos moleculares más bajos. También tiene una forma diferente, como si otros mecanismos que reducen el peso molecular estuvieran presentes en el teflón. Podría ser un mecanismo de transferencia de cadena a la pared. Dado que el diámetro del molde es tan corto, la transferencia de cadena a la pared puede estar presente en todos los casos, pero parece

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

especialmente operativa en el caso del teflón. Su composición química, con átomos de halógeno, puede inducir tal transferencia de cadena.

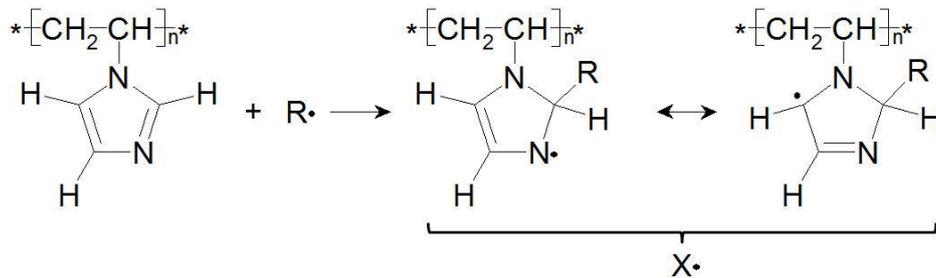


Fig. 87. Esquema de la adición degradativa propuesto por Bamford y Schofield.

Así, las tres especies de polímeros que están claramente identificados eluyen a 13,1, 14,3 y 15,7 min (Fig. 88). Los dos primeros se atribuyen a las cadenas formadas por una adición normal dando las formas protonada (el primero) y neutra (el segundo) de VI, y la tercera especie podría atribuirse a una adición degradativa. En teflón, la distribución plana que se extiende desde 14.5 a 16,5 min, parece contener la segunda y la tercera especie, junto con algunas otras especies que se superponen para aplanar el perfil, y también cadenas cortas que dan una cola larga. Algunas de estas adiciones son probablemente debido a la transferencia de cadena a la pared.

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

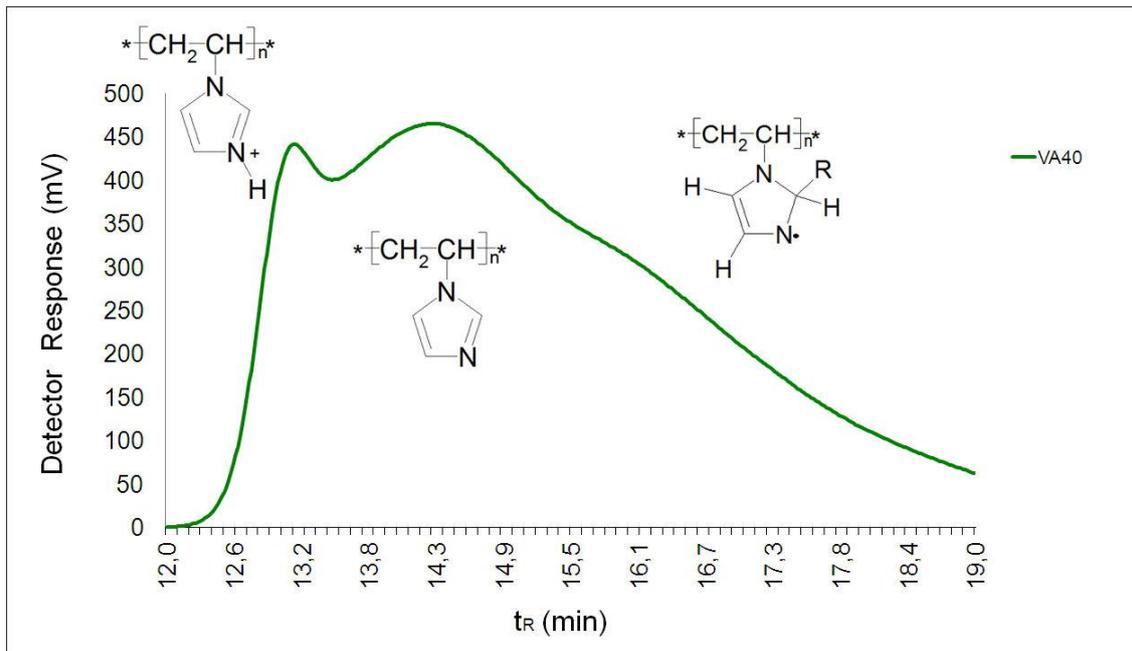


Fig. 88. Cromatograma de exclusión tamaño del polímero lineal sintetizados en el molde de vidrio ácido de 2 mm de diámetro interior, a 40g/L de concentraciones de monómero, con las especies de polímero claramente identificadas.

### 7.2.4.1 *Peso molecular del l-PVI.*

La viscosidad intrínseca se determinó también para los estándares de POE (Tabla 34), en el mismo disolvente que para el polímero l-PVI, y el mismo rango de concentraciones de 0,2 a 1,0 g/dL, excepto para el estándar de peso molecular más alto,  $M = 460 \times 10^3$ , que fue de 0,15 a 0,7 g/dL. La ecuación viscosimétrica (Fig. 89) para los estándares medidos en este disolvente [Long 2012] y la temperatura se determinó como:

$$[\eta] = KM^a$$

$$[\eta] = 2,77 \times 10^{-4} M^{0,728}$$

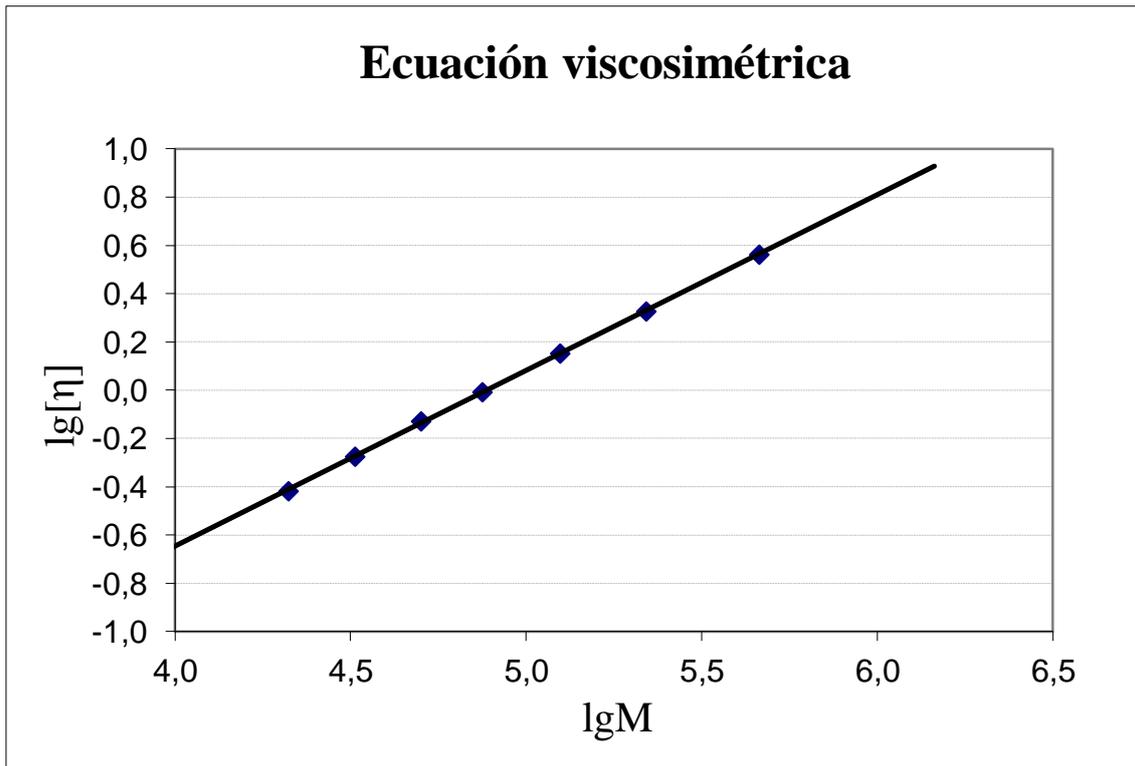


Fig. 89 curva de la ecuación viscosimétrica de los estándares de POE a 30°C y en el disolvente utilizado por Long y col. [2012].

Peso Molecular (g/mol)	[η] (mL/g)	t <sub>R</sub> (min)
21.000	0,382	17,40
32.500	0,531	16,20
50.100	0,744	14,48
74.900	0,983	13,85
124.700	1,421	13,25
219.300	2,123	13,13
460.000	3,651	12,95

Tabla 34 valores de viscosidad intrínseca y tiempos de retención cromatográficos para los estándares de POE a 30°C y en el disolvente utilizado por Long y col. [Long 2012], condiciones explicados en el texto.

Cuando los tiempos de retención,  $t_R$ , se convierten en volúmenes hidrodinámicos,  $V_H$ , a través de la calibración universal [Benoit 1967], vemos que: (i) En la especie atribuida a la adición normal  $V_H$  es 4 veces mayor cuando VI es protonado que cuando

## POLIMERIZACIÓN LINEAL DEL POLI(N-VINILIMIDAZOL).

---

es neutro; (ii) Las especies atribuidas a la adición degradativa tiene un  $V_H$  5 veces más pequeño que el PVI neutro obtenido por adición normal; y (iii) La gama de especies atribuidas a la transferencia de cadena de la pared en teflón se extiende hacia abajo para dar  $V_H$  13 veces más pequeño que el neutro obtenido por adición normal.

El peso molecular medio no es un parámetro muy significativo en estos polímeros, porque cada uno tiene una distribución compuesta en la que existen diferentes especies poliméricas (tres o más) que superponen sus distribuciones particulares de peso molecular. Sin embargo, podemos estimar un peso molecular medio como:  $\bar{M} = \bar{V}_H / [\eta]$ , donde  $\bar{V}_H$  es el volumen hidrodinámico promedio de todo el polímero, calculado con las alturas normalizadas del cromatograma. Los resultados son:  $\bar{M} \times 10^{-5} = 1.7$  a  $1.9$  (vidrio ácido);  $1.4$  a  $1.6$  (nylon);  $0,9-1,3$  (teflon). Así, las  $T_g$  y  $[\eta]$  de de estos polímeros corren paralelas a sus pesos moleculares medios: menor en nylon que en vidrio ácido, y menor en teflón que en nylon.

*No se puede determinar con exactitud la ecuación de Mayo, y por tanto la transferencia de cadena al molde. Pero todos los datos experimentales obtenidos indican que existe una transferencia de cadena del molde.*

---

## **8 MORFOLOGÍA.**



El estudio visual de las muestras (como puede verse en la Fig. 19), refleja lo que hemos encontrado, que los hidrogeles de PVI tienen distintas propiedades, dependiendo del material de los moldes. Estas propiedades referidas a transparencia, diámetro, etc, están descritas en el apartado 2.4.1.

En cambio para estudiar la morfología interior de los hidrogeles hemos de utilizar métodos de microscopia.

Los microscopios (del griego *mikrós*: pequeño y *skopéin*: observar) son instrumentos de óptica que nos permiten ver objetos muy pequeños o detalles estructurales imposibles de distinguir a simple vista porque están por debajo del límite de resolución del ojo humano. En el Microscopio Óptico compuesto (convencional), (MO) se utiliza como fuente luminosa un haz de luz común (luz blanca) que atraviesa la muestra e ilumina el campo de observación. La muestra que se observa debe ser lo bastante fina como para que la luz pueda atravesarla. Al pasar la luz por la muestra, parte es absorbida por ésta y parte transmitida, la diferencia de absorción de la luz entre las diferentes partes de la muestra produce contrastes que revelan detalles de su estructura que se pueden utilizar para su estudio.

El microscopio de fluorescencia permite detectar moléculas que emiten fluorescencia (fluorocromos). En este caso la fuente de luz es una lámpara de mercurio de alta presión que pasa por distintos filtros para hacer el haz más coherente.

El microscopio confocal consiste en un microscopio compuesto al que se le ha añadido un detector fluorescente y una fuente láser que barre la muestra con un ángulo de incidencia muy pequeño. Ello produce la excitación de la muestra en un plano de espesor muy pequeño por lo que se pueden obtener cortes ópticos muy finos de la muestra (1  $\mu\text{m}$ ). Todas las imágenes obtenidas se pueden visualizar individualmente o integrarse informáticamente permitiéndose de esta manera el obtener imágenes finales en tres dimensiones.

Una ventaja de este tipo de microscopio es el proceso que se llama “Lambda scan”, consiste en una aplicación que convierte el microscopio confocal en una especie de espectrofotómetro que busca el máximo de emisión de los fluorocromos de la muestra para optimizar la detección. Es una técnica que no se usa, porque el software que incorpora el microscopio tiene un banco de fluorocromos de uso común que se

## MORFOLOGÍA.

seleccionan y ajusta la máquina de forma automática a estas emisiones, sin necesidad de hacer el escaneado de frecuencias de emisión.

En el microscopio electrónico de barrido, como fuente luminosa se emplea un haz de electrones, mientras que se detectan los electrones que rebotan en la muestra. Estos electrones secundarios de baja energía emitidos por la superficie de la muestra se pueden utilizar para dar un tipo de imagen con características de una falsa imagen en tres dimensiones.

El corte de las muestras se lleva a cabo como se explica en el apartado 2.10.1.1.

La muestra polimerizada en el molde de teflón, ofrece una mayor resistencia al corte de las cuchillas del micrótopo que el resto de las muestras.

La muestra polimerizada en el molde de PVC, muestra un mayor número de rupturas mientras se corta con el micrótopo. Es muy posible que sea un compacto con huecos, debidos al agua ocluida en su interior. Podemos afirmar que el estudio microscópico de los hidrogeles es un buen método para estudiar los detalles morfológicos de la estructura interior y superficial de los mismos. El estudio microscópico se ha realizado teniendo en cuenta el esquema de la Fig. 90.

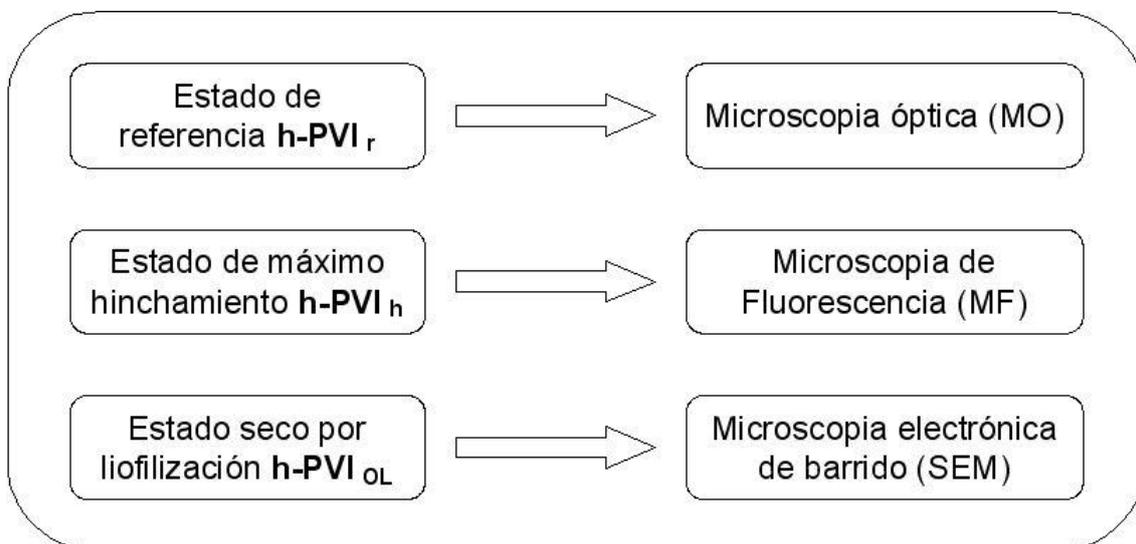


Fig. 90 Esquema del estudio microscópico de h-PVI.

### 8.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LAS MUESTRAS DE PVI POLIMERIZADAS EN LOS TUBOS DE 4MM DE DIÁMETRO INTERIOR.

Como se ha mencionado previamente, mediante la microscopía óptica hemos podido observar la morfología de los hidrogeles en su estado de red relajada ( $h-PVI_r$ ) y en su estado hidratado ( $h-PVI_h$ ).

#### 8.1.1 Zona exterior de las muestras de $h-PVI_r$ .

En la Fig. 91 se muestran imágenes panorámicas obtenidas de la composición de distintas fotografías de la misma muestra, a 50 aumentos, de los hidrogeles en su estado de red relajada y polimerizados en los tubos de 4 milímetros de diámetro interior. En estas fotografías se puede apreciar un sector que va desde la pared del molde hasta una distancia variable en dirección al centro de la muestra, al que le llamaremos “efecto borde”. Para cada una de las muestras, ese sector tiene distinto espesor y una diferente morfología, producidos posiblemente por la distinta composición del molde. Estas estructuras son las que se observan en los cortes transversales de las muestras.

Con este tipo de imágenes se pueden observar cómo es la posible morfología de interior de los hidrogeles. Así:

En la Fig. 91-VA tenemos una posible estructura interior más compacta que en la zona del efecto borde, hecho que parece que se confirma con los cálculos de la porosidad (Tabla 38). A su vez, la zona del efecto borde la podemos distinguir por las nervaduras que se producen. En la Fig. 92 observamos, a un aumento de 200x, el aspecto que tiene el borde de estas muestras, aspecto que podremos comparar con la fotografía de la misma zona cuando esta muestra está liofilizada y realizada con SEM (Fig. 109). En la misma Fig. 92-VA-1 podemos ver con más detalle, aumento de 400x, la estructura del efecto del borde en el estado de referencia.

En la Fig. 91-VB apreciamos cómo existen nervaduras con una estructura radial, que van desde la zona central hasta el efecto de borde, esta apreciación es más patente cuando observamos el hidrogel mediante MF (Fig. 93), ya que queda más nítido donde se sitúa el polímero.

## MORFOLOGÍA.

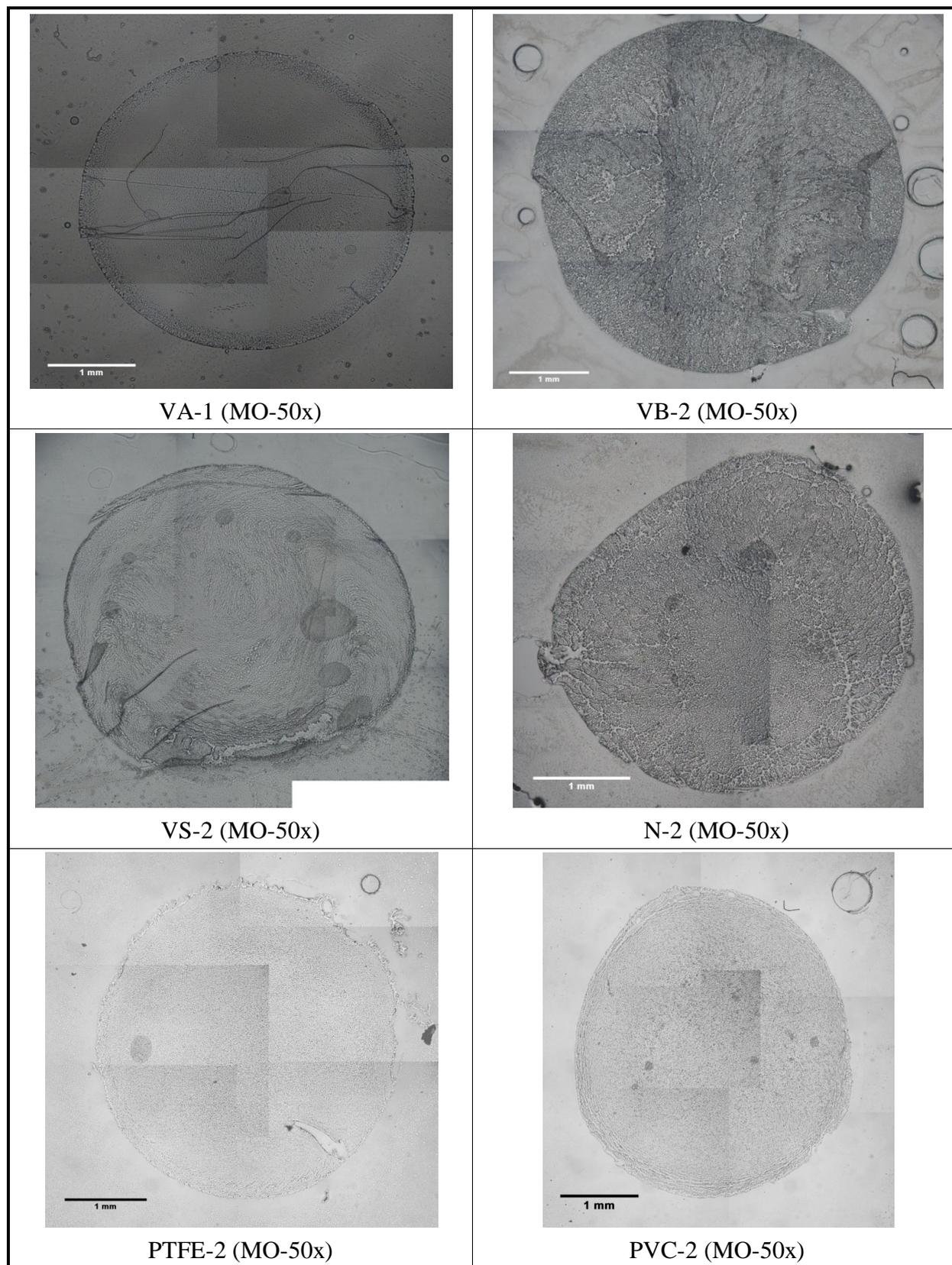


Fig. 91 Comparación de la superficie transversal de los tubos de h-PVI<sub>r</sub> polimerizados en tubos de 4mm de diámetro interior. MO aumento de 50x.

En la Fig. 94 y Fig. 95 distinguimos cómo en el caso de polimerizar en molde de vidrio silanizado, las nervaduras que existen parecen presentar una estructura en paralelo al borde la muestra. Esta disposición de las nervaduras podría hacer que los poros sean estrechos y alargados.

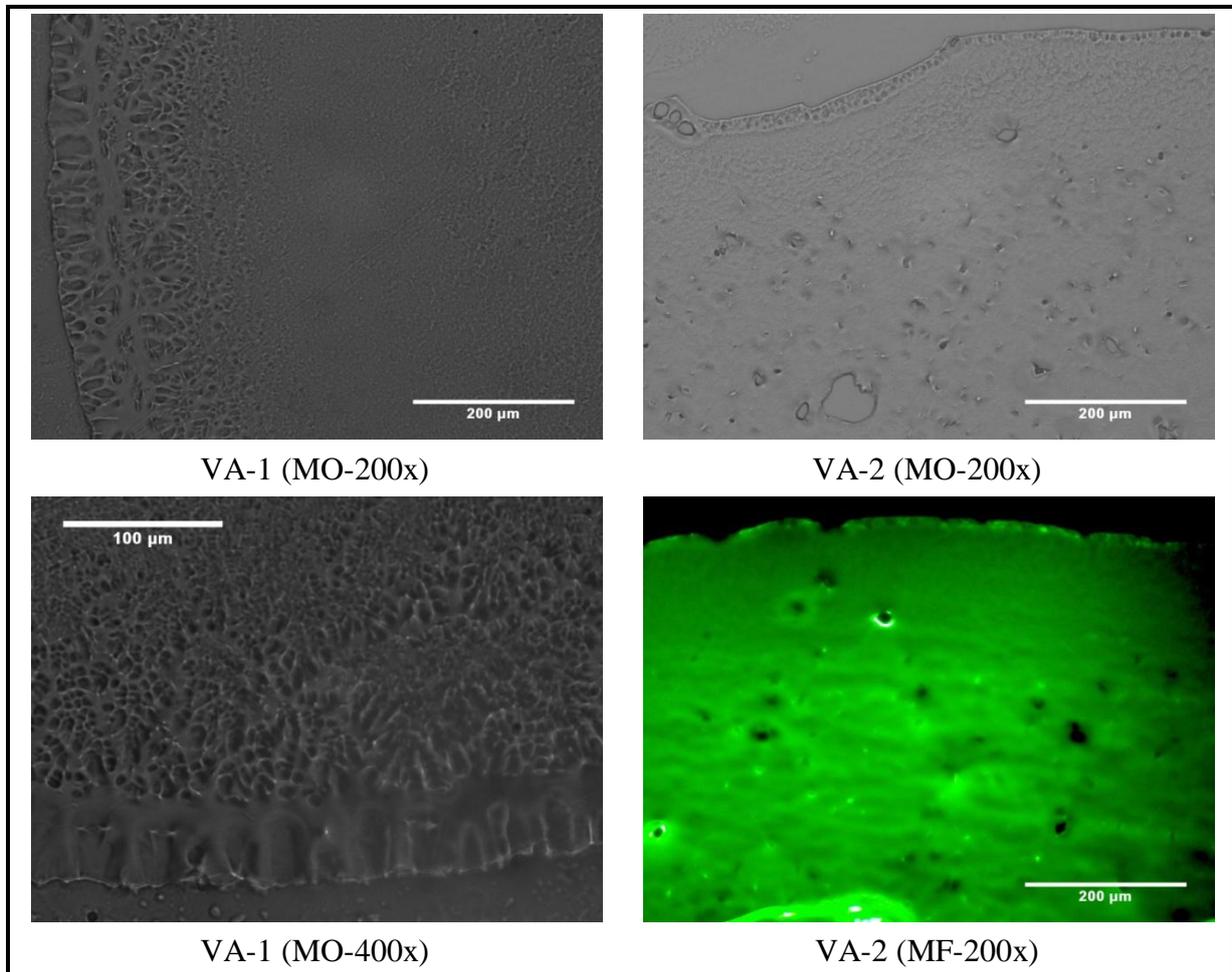


Fig. 92 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio ácido de 4mm de diámetro interior.

En la Fig. 96-VS-1a distinguimos cómo las nervaduras que existen presentan una estructura más o menos espiral: parten de, o acaban en, unos hipotéticos puntos de nucleación del interior del hidrogel hasta la zona donde se hace más patente el efecto de borde. Es de destacar que estos puntos de nucleación aparecen en muestras de hidrogel polimerizadas en otros tipos de molde (vidrio básico, nylon). Mientras que en la Fig. 96-VS-1b se observa la influencia que tiene en la muestra cortada un estiramiento del borde hacia fuera, viendo cómo los agregados que forman las nervaduras del hidrogel, se arrastran hacia la dirección del estiramiento.

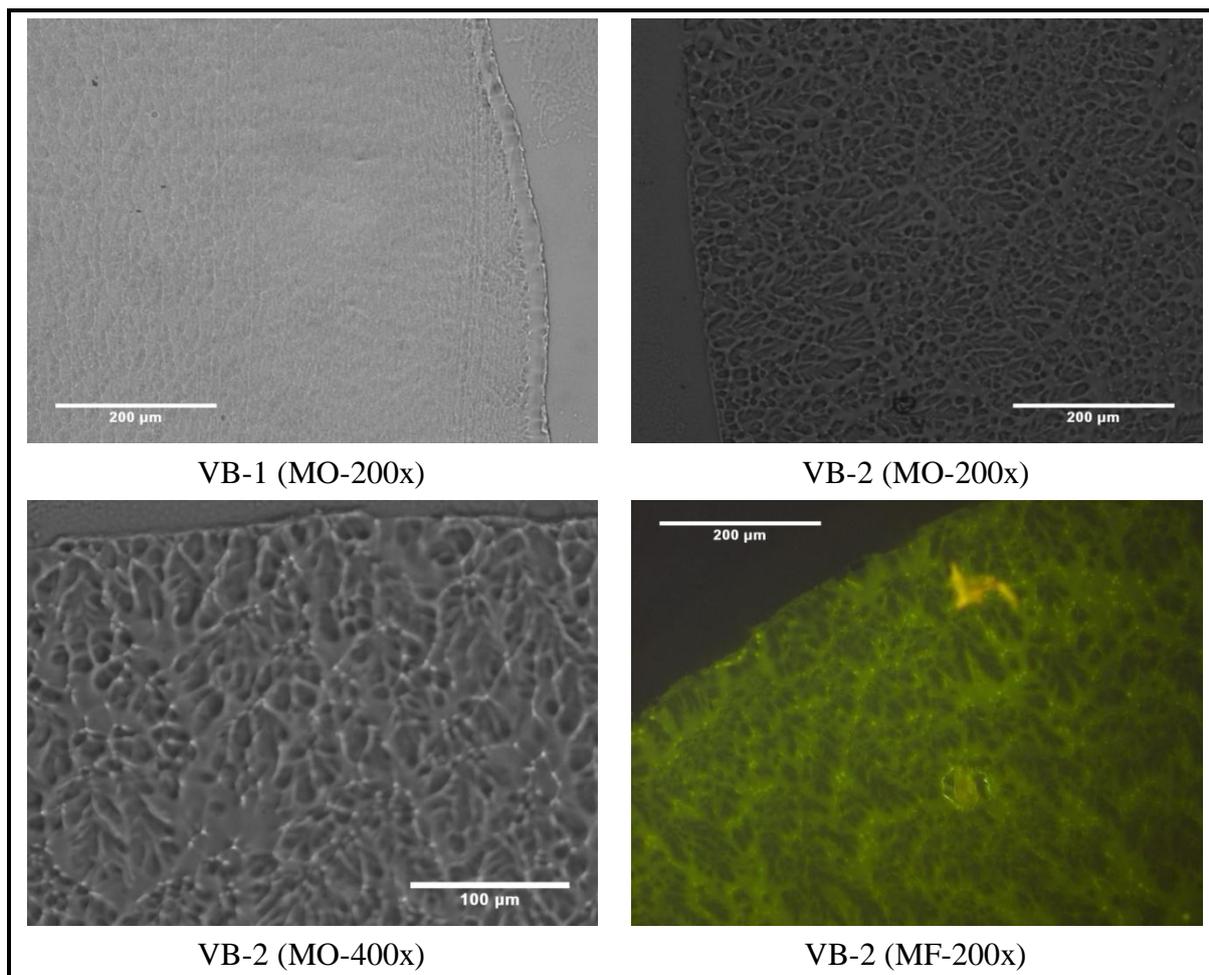


Fig. 93 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio básico de 4mm de diámetro interior.

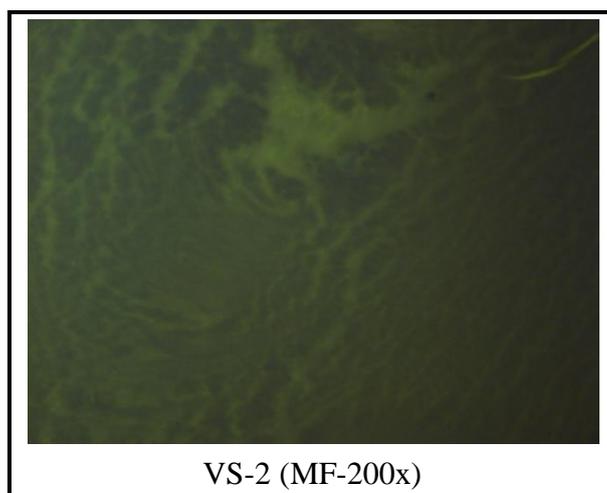


Fig. 94 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio silanizado de 4mm de diámetro interior, a 200 aumentos.

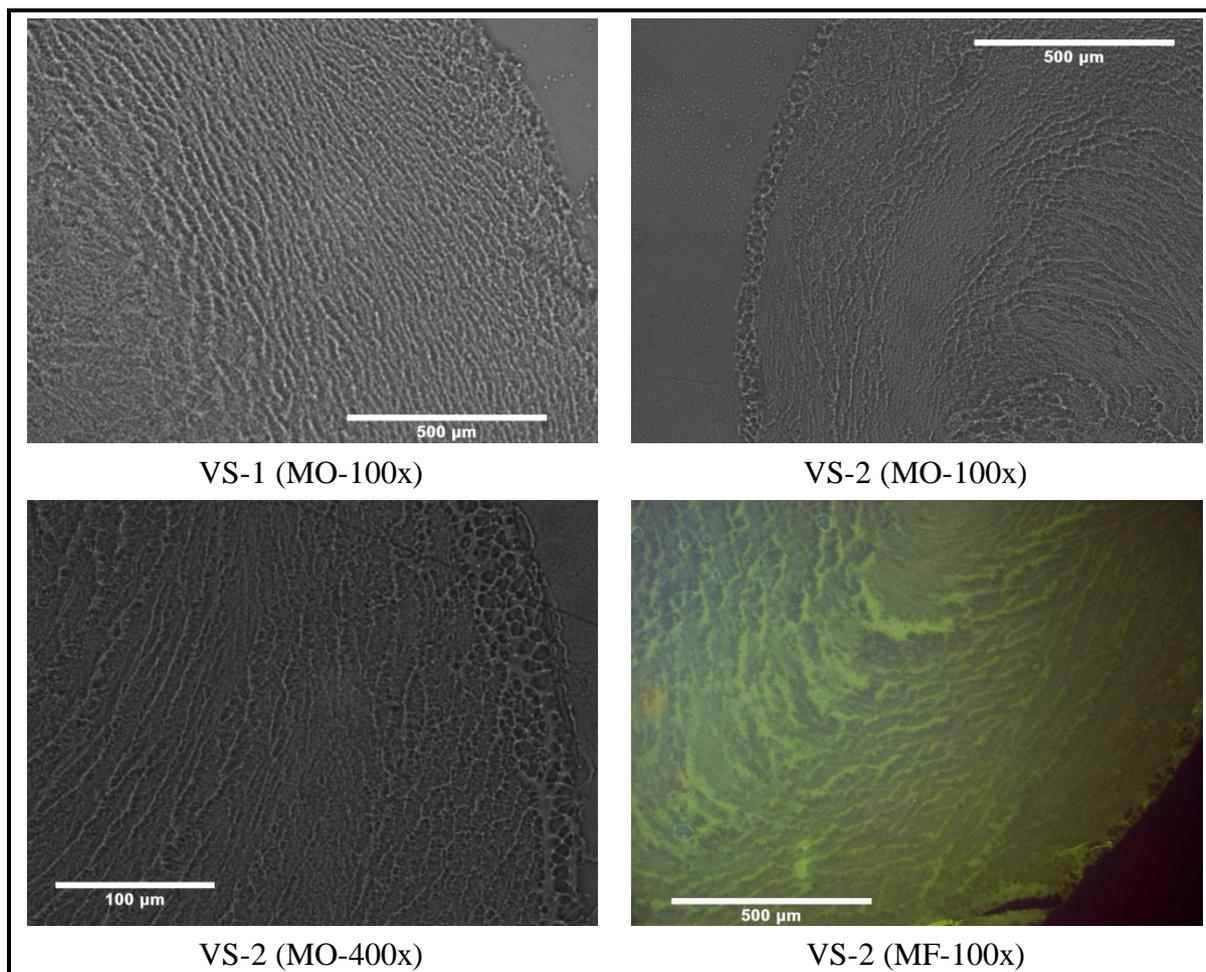


Fig. 95 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio silanizado de 4mm de diámetro interior..

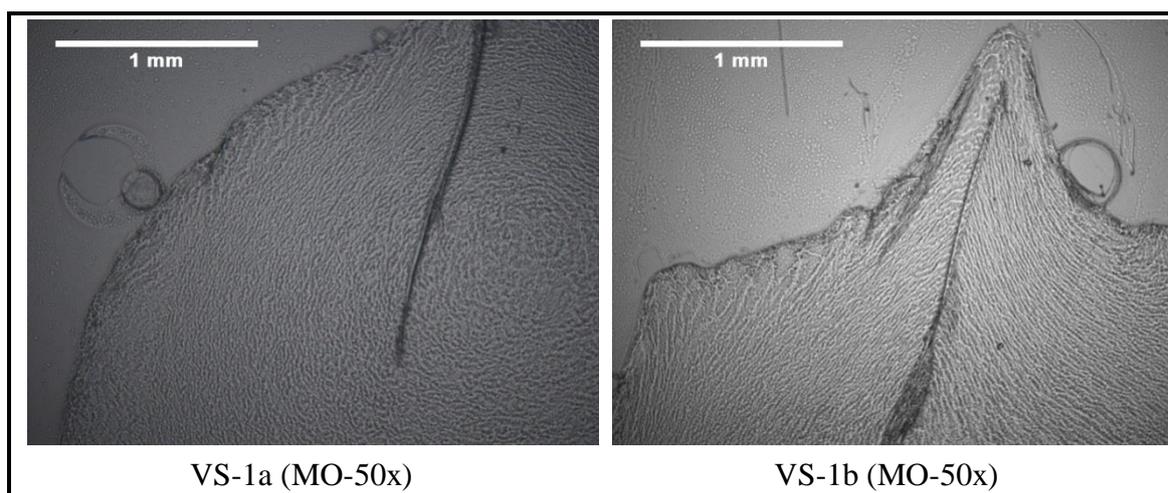


Fig. 96 Artefactos observados en los cortes de las muestras de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio silanizado de 4mm de diámetro interior.

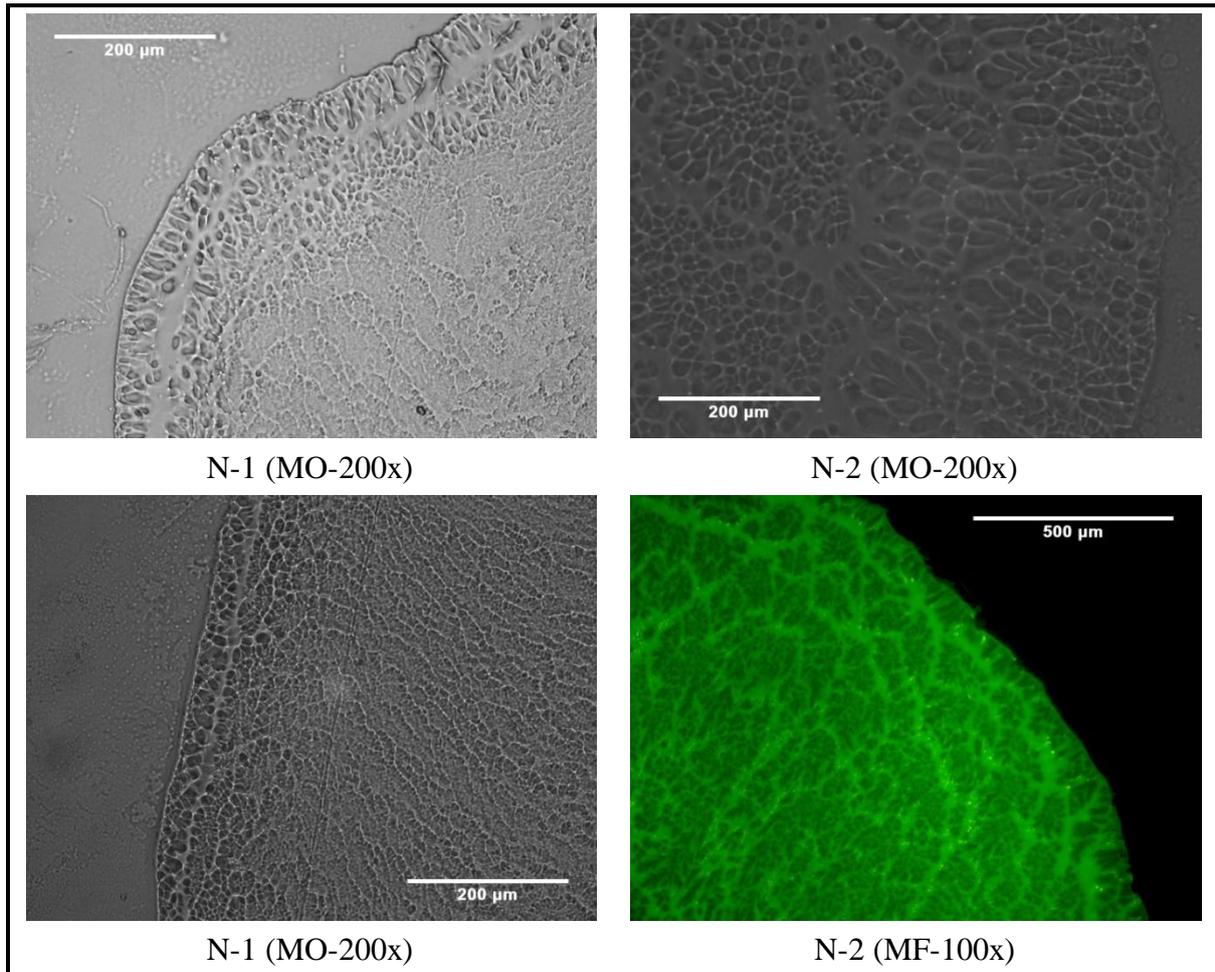


Fig. 97 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en nylon de 4mm de diámetro interior.

Según vemos en la Fig. 97, el h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en molde de nylon, presenta una lámina estrecha de polímero que recorre de forma perimetral la zona que ha estado en contacto con el molde. Esta lámina está unida con el borde de la muestra mediante una serie de nervaduras perpendiculares a ambas. En cambio, en la zona más interior, observamos una estructura porosa, formada mediante unos agregados gruesos de polímero con forma de nervaduras radiales, y otros más finos que los van entretejiendo. Se puede percibir la preferencia que parece que tienen las cadenas de polímero para adquirir una distribución radial.

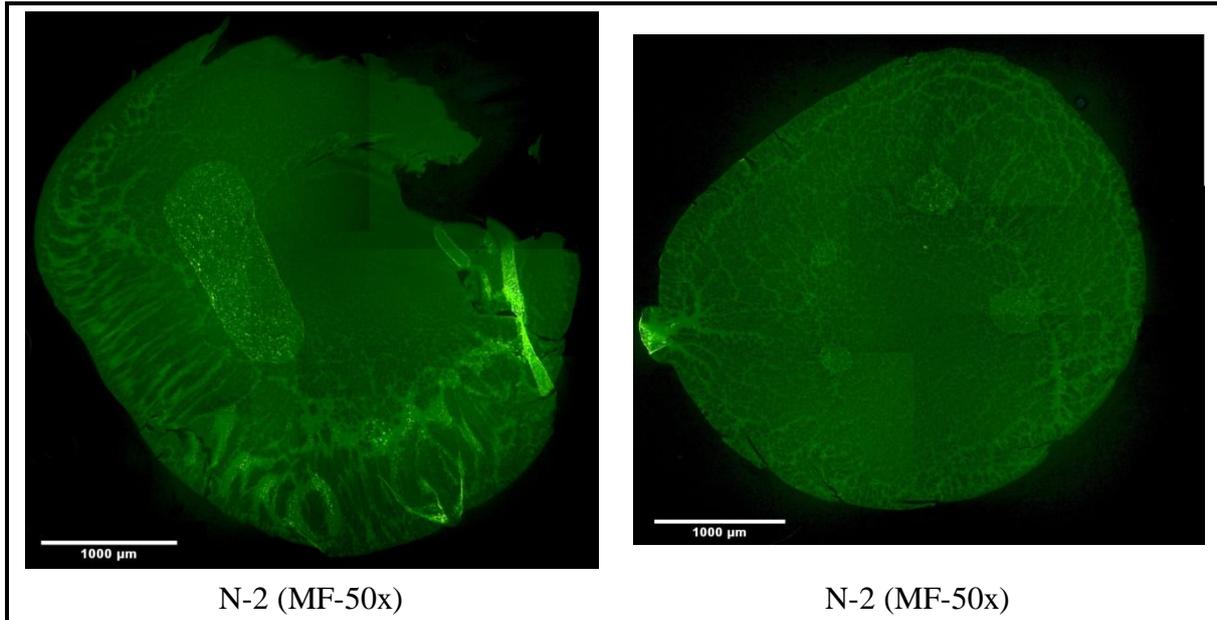


Fig. 98 Comparación panorámica de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en moldes de nylon de 4mm de diámetro interior.

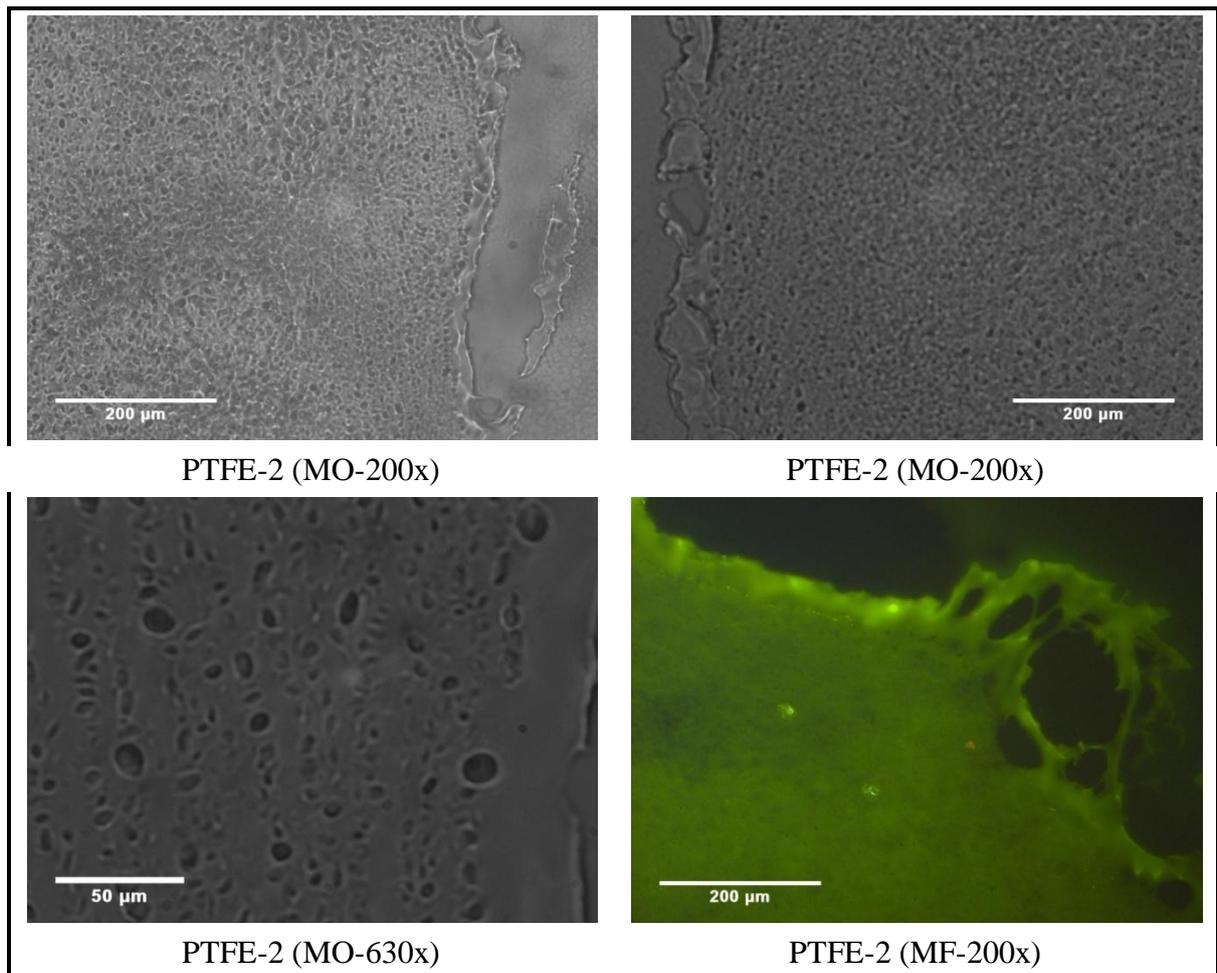


Fig. 99 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en Teflón de 4mm de diámetro interior.

## MORFOLOGÍA.

---

En la Fig. 98 se observa cómo la zona del efecto de borde en las muestras polimerizadas en moldes de nylon, está señalada por una capa de polímero paralelo al borde de la muestra, y a partir de ella aparece la mencionada forma radial.

Según vemos en la Fig. 99, el h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en molde de teflón, presenta una lámina estrecha de polímero liso (compacta) en la zona que ha estado en contacto con el molde. En cambio en la zona más interior observamos una estructura continua salpicada de huecos. Podemos suponer que estos huecos no son formados por poros de la red de polímero sino por la penetración de aire o agua ocluida en la mezcla de polimerización a través de la pared del molde.

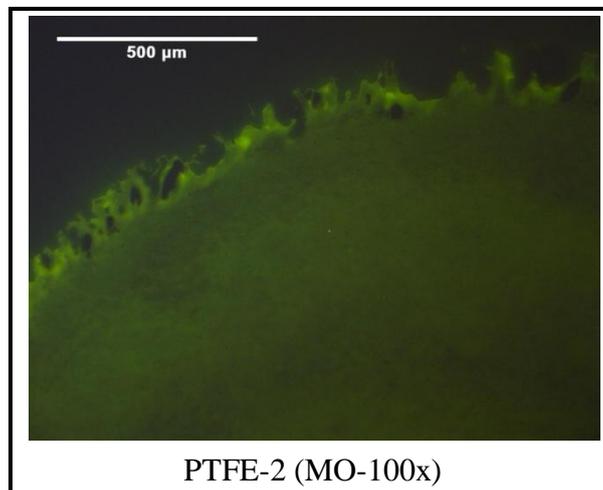


Fig. 100 Detalle de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en Teflón de 4mm de diámetro interior.

Las muestras de h-PVI<sub>r</sub> polimerizadas en moldes de PVC, tienen un aspecto interior similar al del h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en molde de teflón, presentan huecos con forma de burbuja. En cambio, la morfología que presentan en el efecto del borde esta formada por agregados de polímero paralelos al borde de la muestra (ver Fig. 101).

En la Fig. 102 se puede observar otra zona del h-PVI<sub>r</sub>, totalmente distinta a la observada en la Fig. 91, y de este modo comparar la irregularidad que se ha producido cuando se polimeriza el h-PVI en un molde de teflón, como en el vidrio ácido, poniendo de manifiesto de esta forma que no todos los cortes han salido “bien”.

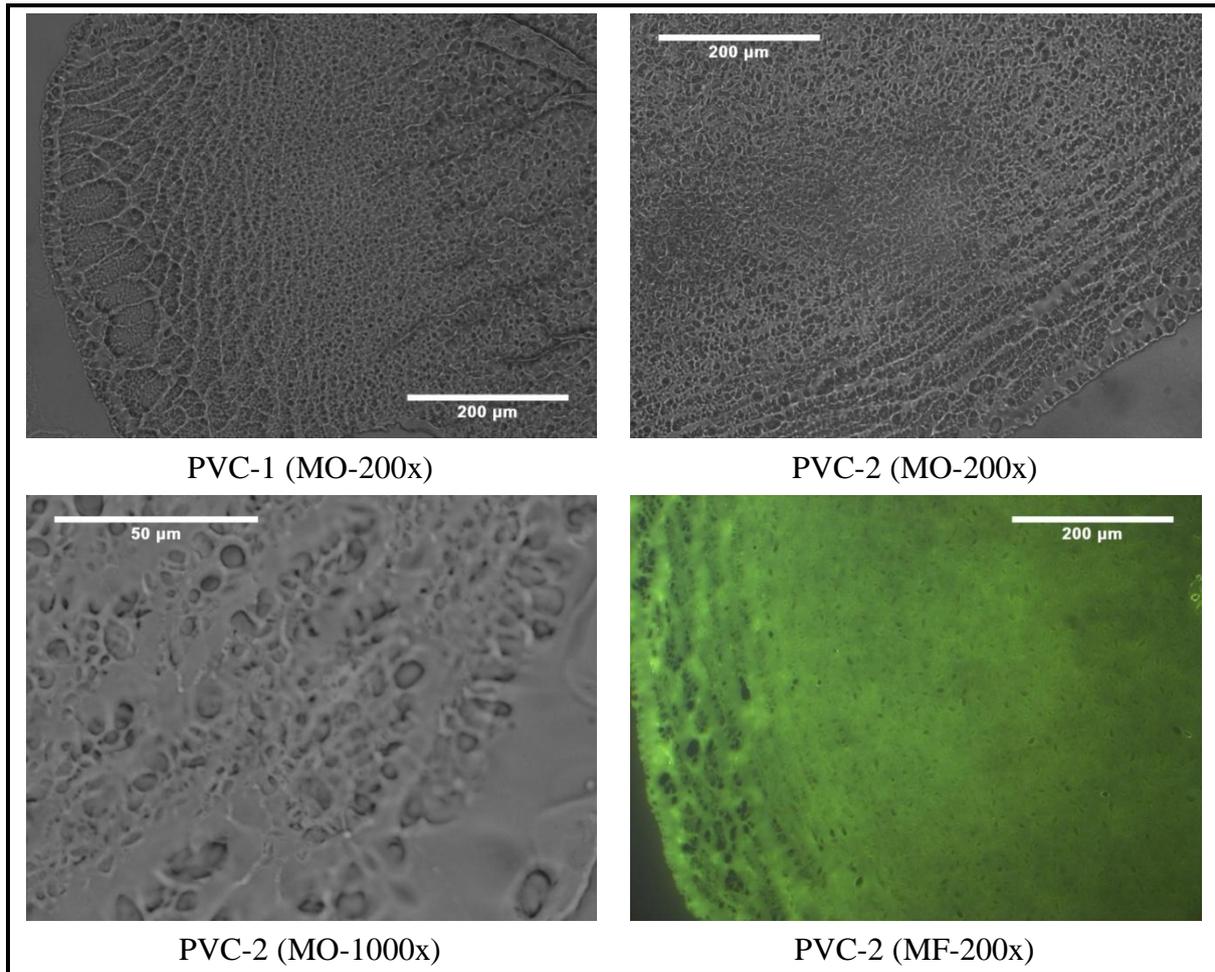


Fig. 101 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en PVC de 4mm de diámetro interior.

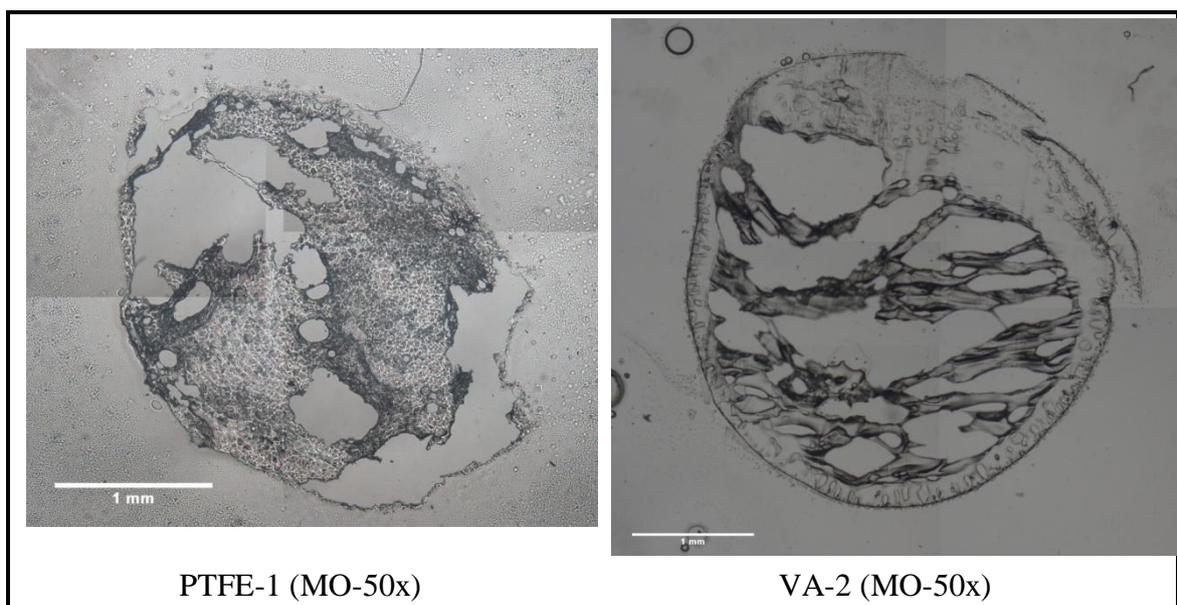


Fig. 102 Fotografía panorámicas de h-PVI<sub>r</sub> de 4mm de diámetro interior.

### 8.1.2 Zona interior de las muestras de h-PVI<sub>r</sub>.

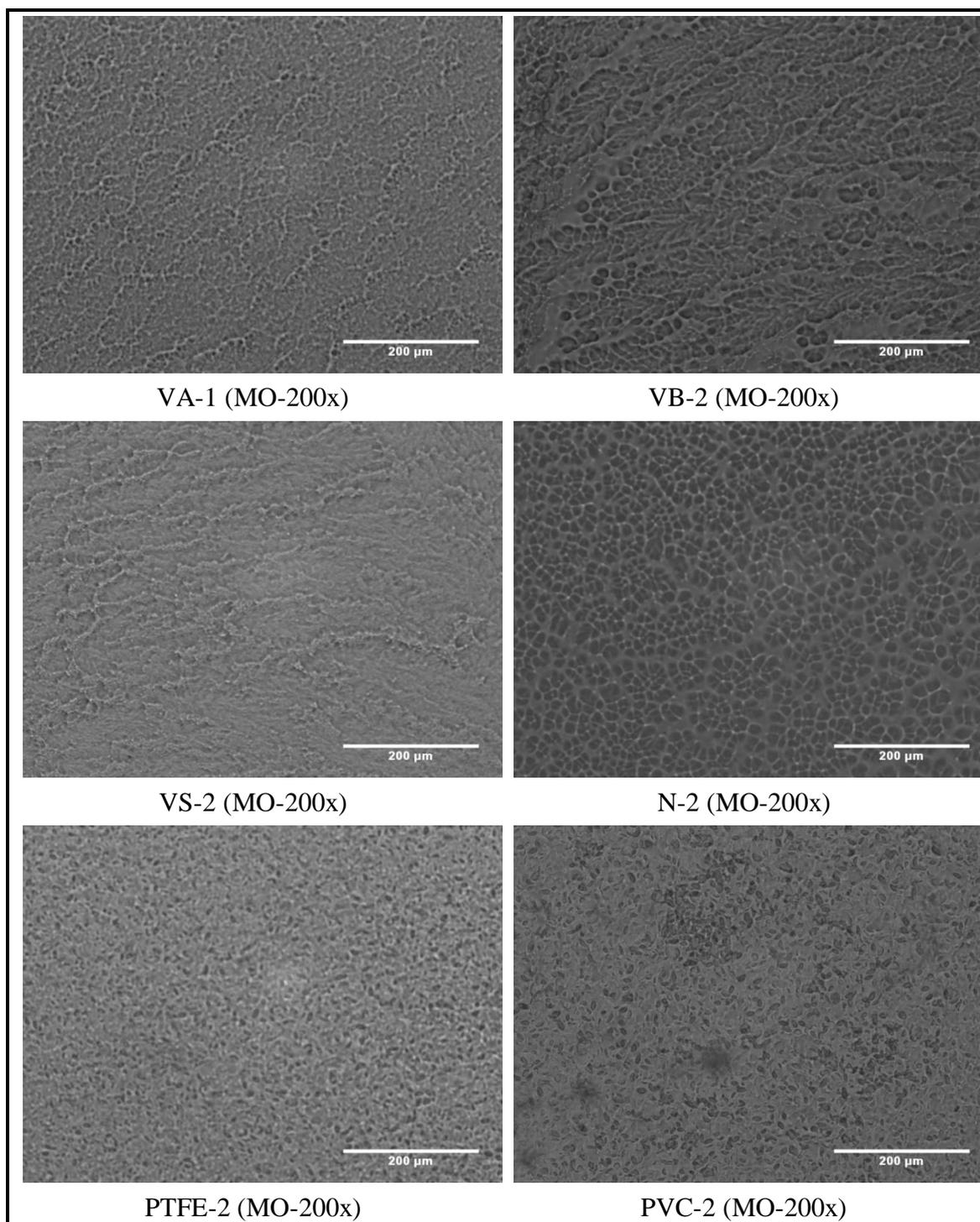


Fig. 103 Detalles del interior de las muestras de h-PVI<sub>r</sub> polimerizadas en tubos de 4mm de diámetro interior

En la Fig. 103 se puede apreciar la diferente morfología que presentan las muestras en la zona interior del tubo de polimerización, cuando éstas se encuentran en su estado

de red relajada. Las fotografías están tomadas con MO a 200 aumentos. En la Fig. 104 se puede apreciar con más detalle esta morfología a 630 aumentos, aquí se observa la forma de los poros, y la similitud que existe entre los h-PVI<sub>r</sub> cuando se polimerizan en moldes halogenados. Como se verá más adelante el porcentaje de esta porosidad es el doble cuando se utiliza el molde de PVC respecto al de teflón.

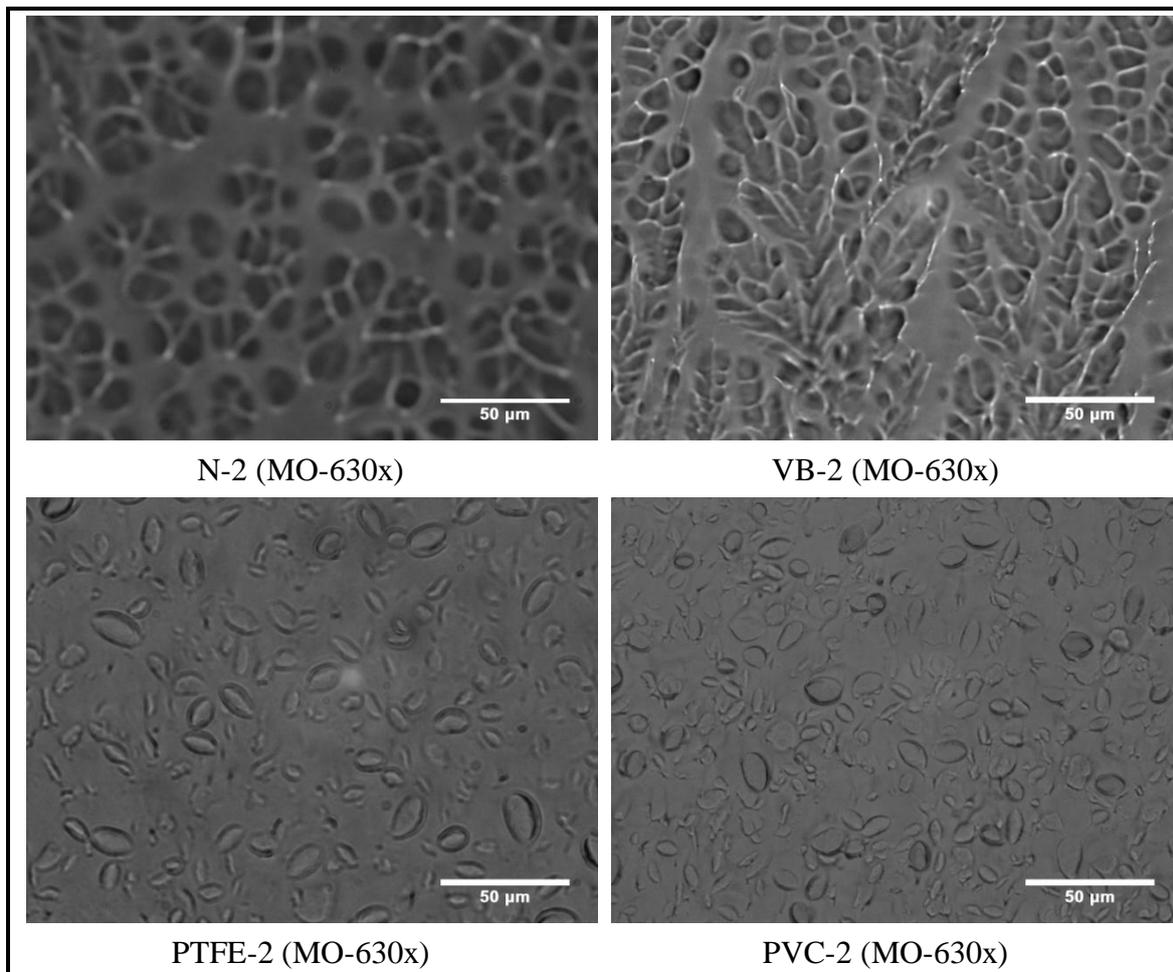


Fig. 104 Detalles del interior de las muestras de h-PVI<sub>r</sub>, polimerizadas en tubos de 4mm de diámetro interior, a 630 aumentos.

### 8.1.3 Muestras hidratadas (h-PVI<sub>h</sub>).

En esta serie de imágenes (Fig. 105 y Fig. 106) de distintas muestras tomadas mediante microscopía óptica y microscopía de fluorescencia, ambas a 200 aumentos, se puede observar cómo en las imágenes de MF no se aprecia el detalle de las estructuras, al quedar difuminada la imagen por la falta de resolución. En cambio cuando las imágenes son con MO se aprecia la estructura de ondas que tenían las muestras en su estado de referencia. Por el contrario, en la muestra de MF se puede apreciar las zonas

## MORFOLOGÍA.

en las cuales se concentra más el marcador fluorescente, o lo que es equivalente, las zonas más enriquecidas en polímero.

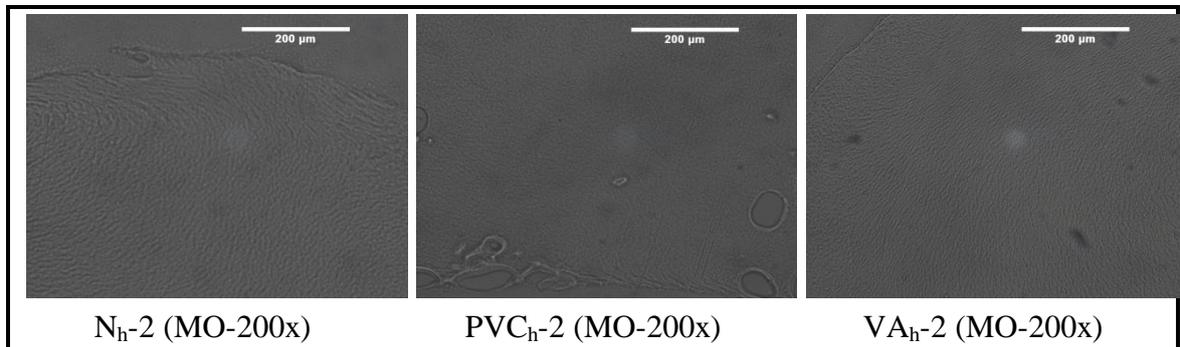


Fig. 105 Detalles del exterior de las muestras de h-PVI<sub>h</sub>, polimerizadas en tubos de 4mm de diámetro interior, a 200 aumentos en microscopía óptica.

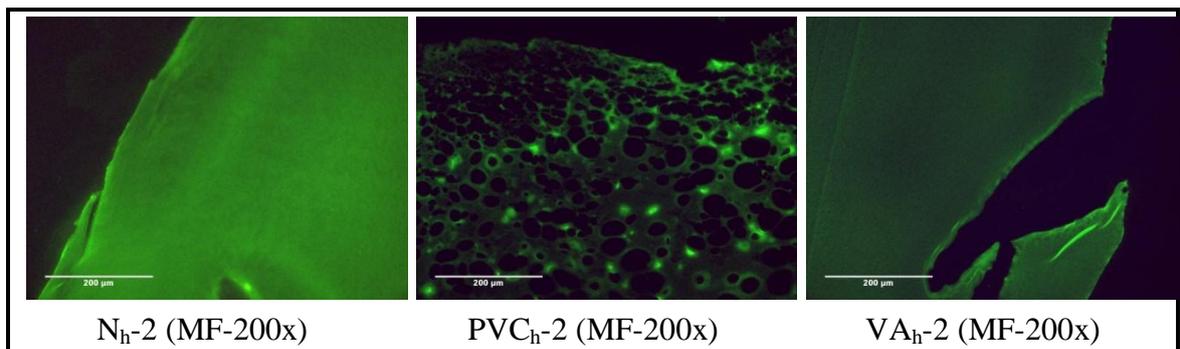


Fig. 106 Detalles del exterior de las muestras de h-PVI<sub>h</sub> polimerizadas en tubos de 4mm de diámetro interior, a 200 aumentos en microscopía de fluorescencia.

## 8.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Caracterización física por medio de Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los estudios realizados por SEM se hacen con hidrogeles secos liofilizados, por tanto todos estos especímenes conservan, en su estado seco, los poros y la estructura que tenían en el estado de máximo hinchamiento.

En el proceso de liofilización aparece una disminución del diámetro,  $D_{OL}$ , del especimen con los diferentes moldes, lo que se traduce en una variación también de los espesores de cada una de las estructuras observadas, como por ejemplo el efecto borde. Aun así, al aplicar la técnica de microscopía electrónica de barrido a las muestras

liofilizadas, podemos profundizar en el estudio de la morfología, puesto que se obtiene una imagen clara de la superficie y del interior del hidrogel. Esta técnica permite evaluar la apariencia, morfología y tamaño de las estructuras originadas en los distintos hidrogeles liofilizados.

En la Fig. 107 se observan fotografías panorámicas de los cortes transversales de las muestras liofilizadas del hidrogel. Las fotografías se han tomado mediante SEM a un aumento de 19x. En ellas se puede percibir la modificación de tamaños que aparecen reflejados en la Tabla 9, a la vez que también se puede observar la influencia que ejerce el tipo de molde en los demás aspectos de la estructura, por ejemplo el efecto borde.

En la Fig. 107-VB, se puede apreciar la misma estructura radial que aparece cuando la muestra se examina mediante microscopía óptica y/o microscopía de fluorescencia.

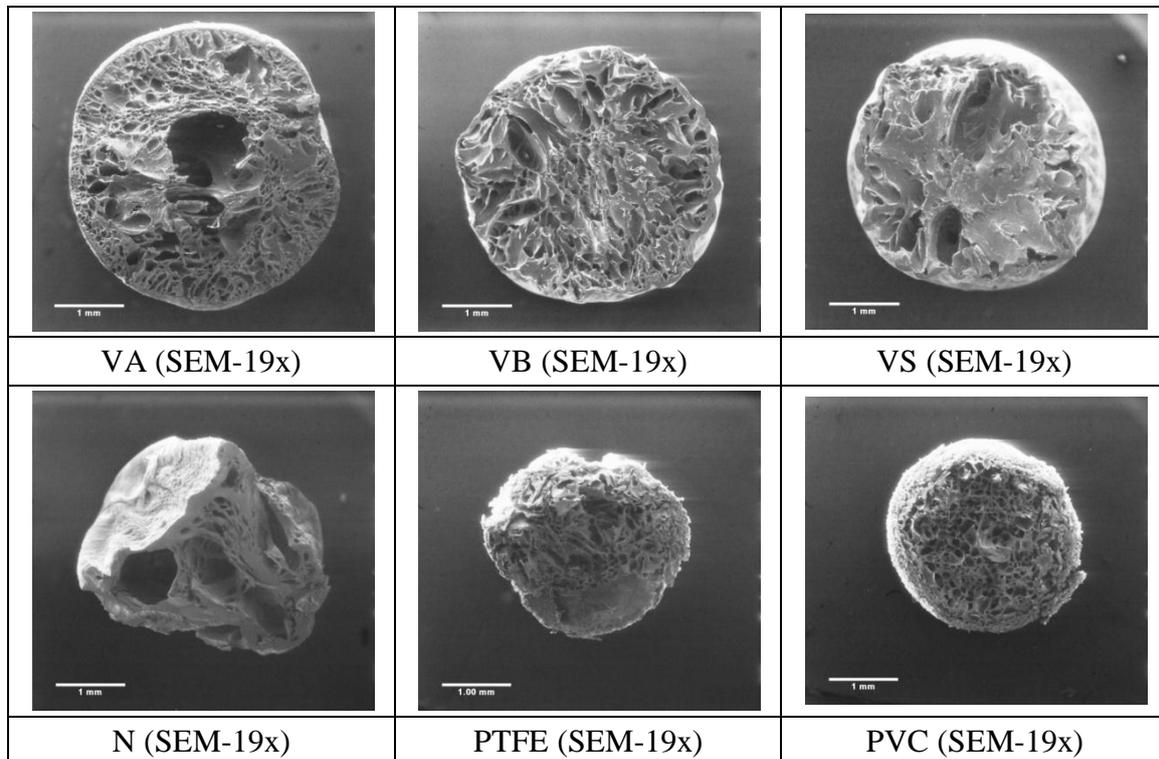


Fig. 107 Fotografías panorámicas de las muestras de h-PVI<sub>OL</sub>, SEM con 19 aumentos la barra corresponde a 1 mm, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.

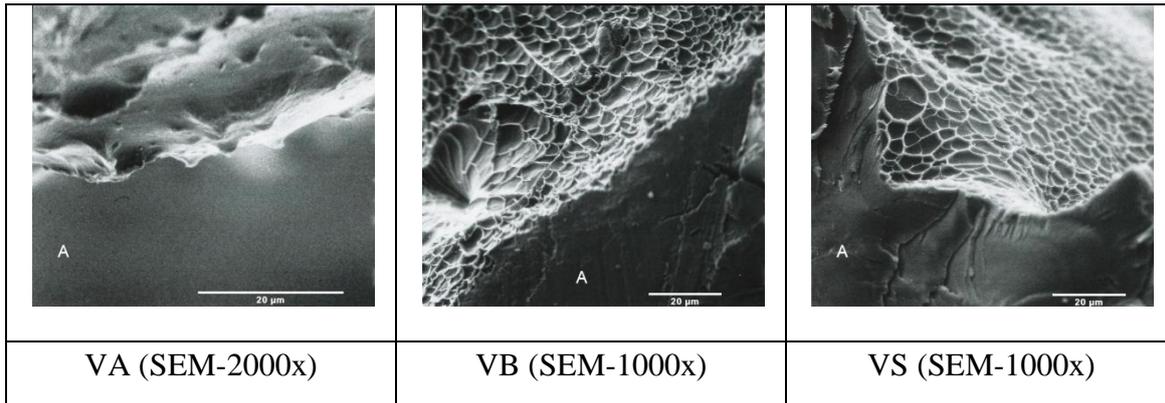


Fig. 108 Fotografías de la zona exterior de las muestras de h-PVI<sub>OL</sub>, la barra corresponde a 20 μm, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.

En la Fig. 108 se ven dos zonas claramente diferenciadas: una zona más o menos lisa, correspondiente a la parte del corte trasversal hecho con el bisturí para sacar la rodaja de h-PVI (señalada como A), y una rugosa que atañe a la parte exterior del tubo, en contacto con el molde.

También se puede observar que la zona rugosa de la parte exterior de las muestras liofilizadas del h-PVI, cuando se polimeriza en moldes de vidrio básico o silanizado, presenta una superficie en la que aparecen celdillas del tipo panal de abeja. La aparición de estas celdillas puede atribuirse a que estos dos moldes ejercen una influencia similar sobre el hidrogel. En cambio cuando se utilizan moldes de vidrio ácido aparecen una especie de crestas, tal y como se pueden observar en la Fig. 108. O a menor aumento (200x) en la Fig. 109.

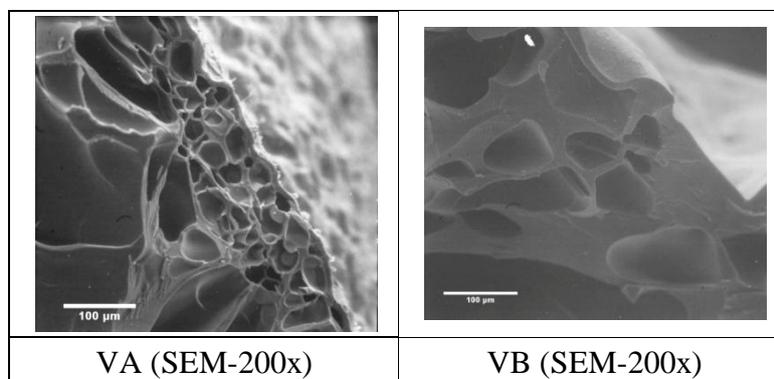


Fig. 109 Fotografías de la zona exterior de las muestras de h-PVI<sub>OL</sub>, la barra corresponde a 100 μm, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.

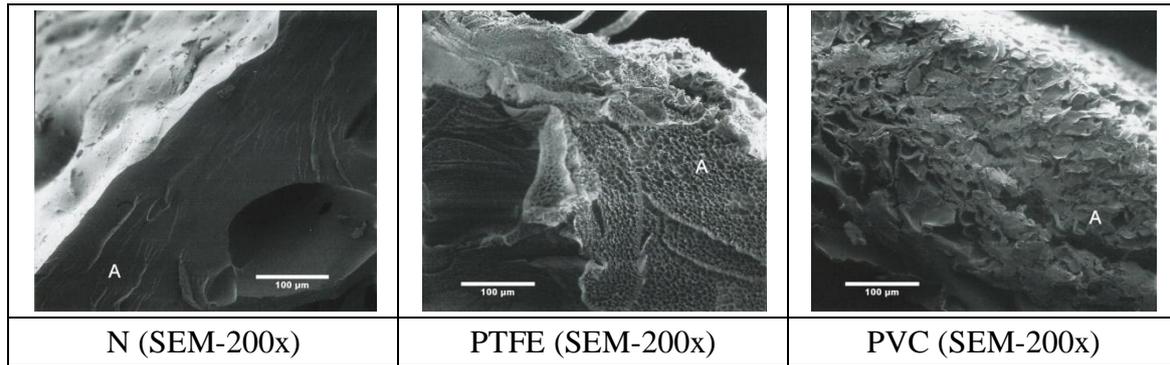


Fig. 110 Fotografías de la zona exterior de las muestras de h-PVIO<sub>L</sub>, la barra corresponde a 100 μm, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.

En la Fig. 110-N realizada a 200 aumentos se puede apreciar que la superficie exterior del h-PVIO<sub>L</sub> tiene una forma dunar, pero si seguimos aumentando la imagen hasta los 3000 aumentos (Fig. 111-N), se puede apreciar cómo en la superficie exterior aparecen formas de celdillas marcadas, pero sin llegar a la altura que tienen cuando el molde es de vidrio básico o silanizado. También se observa que es una muestra mucho más compacta en la zona interior que las muestras polimerizadas en los moldes halogenados, dando un aspecto similar a las muestras polimerizadas en los distintos vidrios.

Cuando el h-PVI se polimeriza en moldes halogenados, se puede observar que la superficie del h-PVIO<sub>L</sub> es más irregular que en los restantes moldes utilizados. Así tenemos que cuando se utiliza un molde de PVC, la superficie es escamosa (Fig. 110-PVC), mientras que cuando usamos Teflón como molde, el h-PVIO<sub>L</sub> presenta un aspecto rugoso debido a las irregularidades de la superficie (Fig. 111-PTFE), este mismo detalle se puede observar en microscopía óptica de fluorescencia (Fig. 99-PTFE-2).

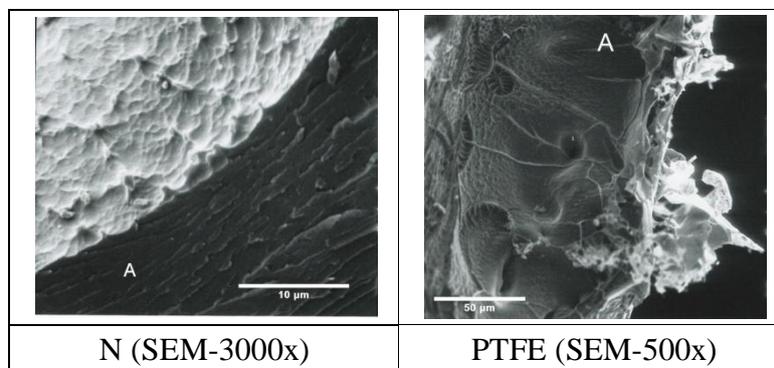


Fig. 111 Fotografías detalle de la zona exterior de las muestras de h-PVIO<sub>L</sub>, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.

## MORFOLOGÍA.

En cambio la influencia del molde en la zona interior del h-PVIO<sub>L</sub> se puede observar en la Fig. 112 mediante fotografías a 200x aumentos del corte perpendicular de la serie polimerizada en los moldes de vidrio. En ellos se aprecia cómo los tabiques de separación de los poros en el vidrio básico son más estrechos que los que se dan en el vidrio ácido. Los poros en el vidrio ácido son más profundos, lo que sugiere que la mayoría de los poros formarían conductos paralelos al borde. En cambio, con el molde de vidrio silanizado, parece que los poros van en sentido perpendicular al borde. De la Fig. 113 se puede destacar la rugosidad que aparece en el interior de los poros en la muestra polimerizada en el molde de teflón (Fig. 113-PTFE), mientras que en todas las demás muestras, a este aumento, la superficie de los poros parece lisa (y a más aumentos también, Fig. 114).

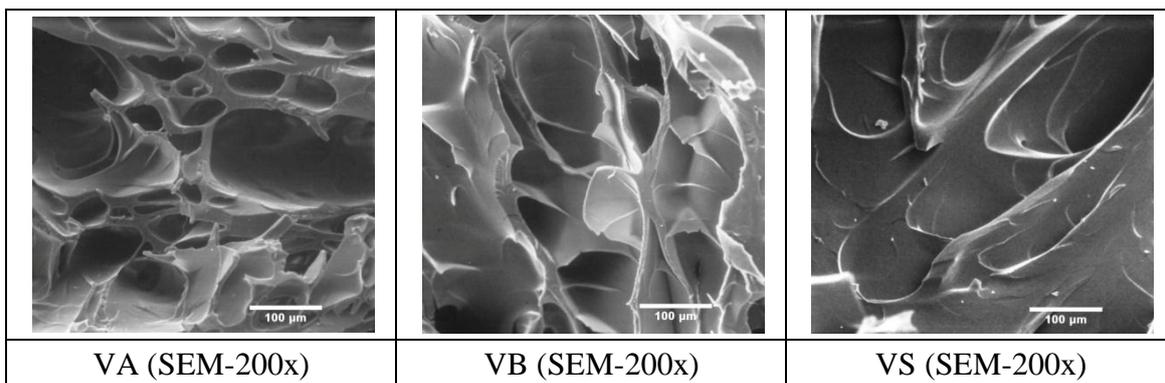


Fig. 112 Fotografías de la zona interior de las muestras de h-PVIO<sub>L</sub>, la barra corresponde a 100  $\mu$ m, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.

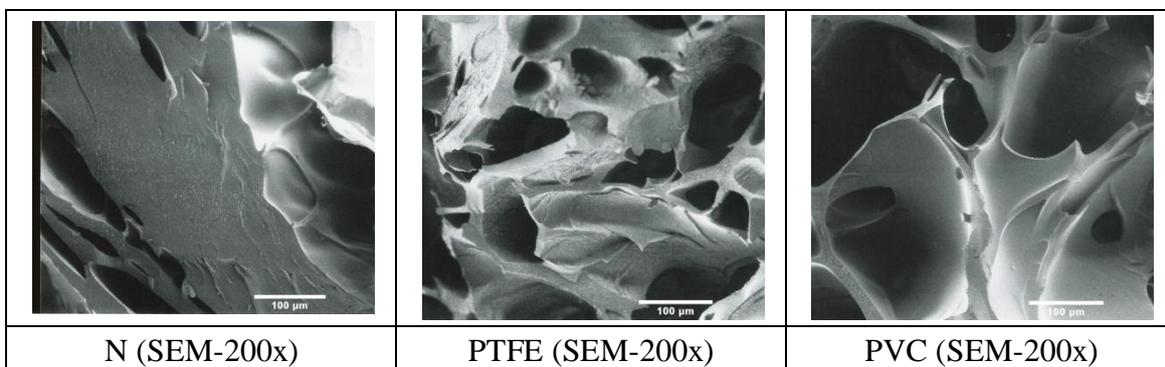


Fig. 113 Fotografías de la zona interior de las muestras de h-PVIO<sub>L</sub>, la barra corresponde a 100  $\mu$ m, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.

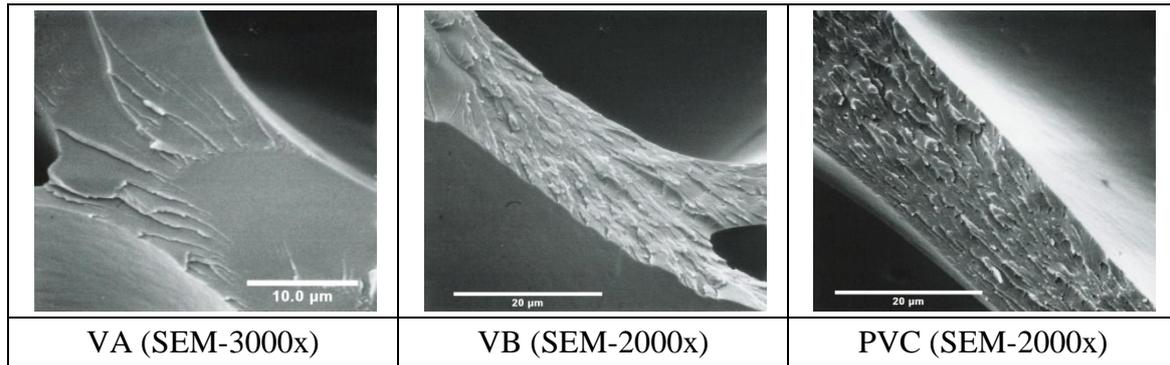


Fig. 114 Fotografías detalle de la zona interior del h-PVIOl, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.

### 8.3 EXTENSIÓN DE LA INFLUENCIA DEL MOLDE.

#### 8.3.1 Medidas en microscopía óptica.

Utilizando fotografías como las empleadas en la Fig. 91, podemos medir hasta qué distancia llega el efecto visual que podemos identificar como la influencia que ejerce el material del molde (efecto borde) en la polimerización del PVI, en el estado de referencia. Para ello utilizamos el programa imageJ. Los datos obtenidos son los siguientes:

	<b>Borde (μm)</b>					
<b>Molde</b>	<b>VA</b>	<b>VB</b>	<b>VS</b>	<b>N</b>	<b>PTFE</b>	<b>PVC</b>
Borde (μm)	230,6	414,9	79,3	108,2	97,3	221,0
sd (μm)	11,9	138,6	23,4	31,3	41,1	61,2

Tabla 35 Datos del efecto borde en h-PVI<sub>r</sub>.

Hay mucha dispersión en las medidas, ya que en las mismas imágenes se aprecia distinta influencia dependiendo de las zonas.

Así en la imagen de la muestra polimerizada en teflón tenemos de media  $97,3 \pm 41,1$  μm, mientras que en las distintas zonas encontramos medidas de  $50,7 \pm 15,0$  μm y otra de medidas  $120,6 \pm 27,3$  μm.

## MORFOLOGÍA.

---

En la muestra polimerizada en el vidrio básico, es más difícil determinar dónde existe un efecto del borde, ya que su efecto está poco delimitado. Usando las zonas marcadas por puntos (ver Fig. 115), como guía para delimitar hasta donde llega el efecto del borde, el resultado es: media de  $414,9 \pm 138,6 \mu\text{m}$ .

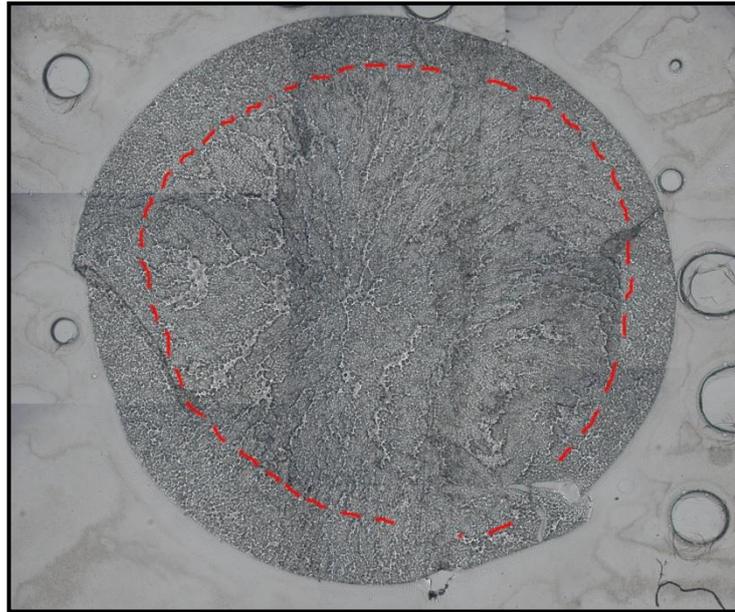


Fig. 115 Delimitación del efecto borde VB (MO-50x).

Pero en esta imagen también se aprecian dos zonas, la señalada en la derecha de la imagen y la correspondiente a la izquierda (excluyendo la región del pliegue que tiene la muestra). Así, la zona de la derecha de la imagen tiene una media de  $301,9 \pm 62,1 \mu\text{m}$ , mientras que la zona de la izquierda tiene  $527,9 \pm 91,9 \mu\text{m}$ .

### 8.3.2 Medidas en microscopía electrónica.

De la misma forma que se ha medido la distancia hasta donde llega el efecto del borde en las imágenes de microscopía óptica, se puede medir el mismo efecto usando las imágenes de microscopía electrónica de barrido. Así, empleando las fotografías de la Fig. 107, se puede calcular el efecto borde midiendo el ancho de la corteza que parece que poseen el h-PVI<sub>OL</sub>. En la imagen del h-PVI<sub>OL</sub> polimerizado en el molde de teflón, no se puede concretar la medida del efecto del borde al no quedar definido. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 36. Podemos observar, que en este caso las distancias obtenidas para este efecto visual, son menores. Partimos de muestras liofilizadas que previamente se han llevado a su máximo hinchamiento, proceso que parece que diluye visualmente el efecto (Fig. 105).

Borde ( $\mu\text{m}$ )						
Molde	VA	VB	VS	N	PTFE	PVC
Borde ( $\mu\text{m}$ )	83	79	75	110	-	124
sd ( $\mu\text{m}$ )	27	28	22	42	-	34

Tabla 36 Datos del efecto borde en h-PVIO<sub>L</sub>.

#### 8.4 ANÁLISIS DE LA POROSIDAD DE LAS MUESTRAS EN SU ESTADO DE REFERENCIA.

Para el análisis de la porosidad de las muestras, llevamos a cabo el siguiente procedimiento:

Realizamos imágenes en el microscopio, de la zona central (generalmente a 200 aumentos) de cada una de las muestras.

Las imágenes tomadas con el microscopio las analizamos con el programa de imágenes ImageJ 1.34s (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>). Con dicho programa la calidad de las imágenes tomadas con el microscopio a 200 aumentos es de 1,960 pixels/ $\mu\text{m}$ , lo que nos da un tamaño de imagen de 708x530  $\mu\text{m}$ .

El primer paso que hemos realizado es la transformación de las imágenes a blanco y negro, para realizar a través del programa de tratamiento de imágenes, un Threshold, con el cual ajustamos las imágenes que hemos obtenido.

Analizamos las partículas de la imagen que resulta del Threshold y que sean mayores de 3 pixels (1,5  $\mu\text{m}$ ), el doble del *límite de resolución*  $\delta$ , para evitar efectos de suciedad de la imagen, que distorsionan fundamentalmente la cuantificación del Feret. Se obtienen los siguientes parámetros:

*Porcentaje de poros (Área Fraction)* - El porcentaje de píxeles que hay en la imagen o selección que han sido destacados usando el Threshold (%)

*Diámetro de Feret (Feret's Diameter)* - La mayor distancia que existe entre dos puntos a lo largo del perímetro seleccionado. O la longitud máxima que tiene el poro en  $\mu\text{m}$ .

*Tamaño medio de poro (Average Size)* - Tamaño medio de poros que hay en la imagen o selección que han sido destacados usando el Threshold en  $\mu\text{m}^2$ .

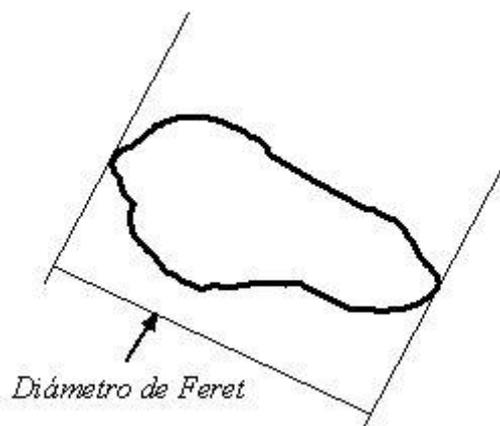


Fig. 116 Representación de un poro.

### 8.4.1 Porosidad en el centro de la muestra:

Los datos de la porosidad obtenidos en el centro de la muestra, corresponden a la porosidad del hidrogel calculada mediante imágenes de un área de  $0,375 \mu\text{m}^2$  y realizadas en la zona central de las rodajas del h-PVI<sub>r</sub>, teniendo en cuenta que la distancia del borde al centro de la imagen es la indicada en la Tabla 37, tal y como se desprende de los datos experimentales mostrados en la Tabla 4.

Distancia del borde al centro de la muestra						
Molde	VA	VB	VS	N	PTFE	PVC
Rr ( $\mu\text{m}$ )	1.955	2.055	1.975	1.880	1.885	1.855

Tabla 37 Radio de las muestras de h-PVI<sub>r</sub> polimerizadas en los moldes (4/6).

El porcentaje de la porosidad obtenido en el centro de la muestra (Tabla 38), mediante el procedimiento descrito, y realizado en la zona central de las rodajas del h-PVI<sub>r</sub>, está reflejado en la Fig. 117. En esta figura se vuelve a apreciar la diferencia que existe entre los h-PVI<sub>r</sub> polimerizados en molde de vidrio ácido y teflón respecto a los hidrogeles polimerizados en los restantes moldes, aunque también existe una pequeña diferencia con el h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en el molde de PVC, que presenta un porcentaje de porosidad ligeramente inferior a los demás.

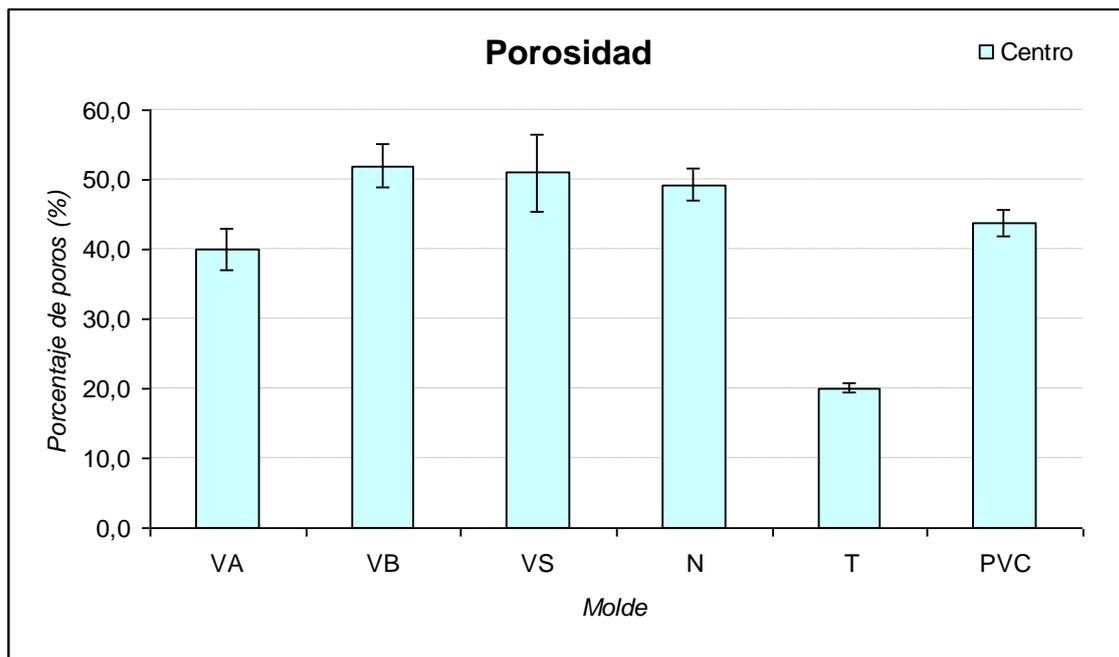


Fig. 117 Comparación de los porcentajes de porosidad en el centro de la muestra.

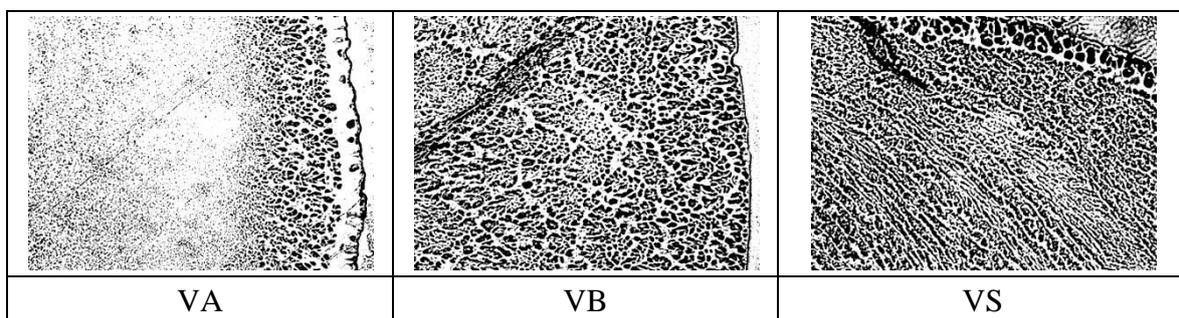


Fig. 118 Fotografías (MO 200x) comparativas de la zona exterior del los h-PVI<sub>r</sub> polimerizados en moldes de vidrio.

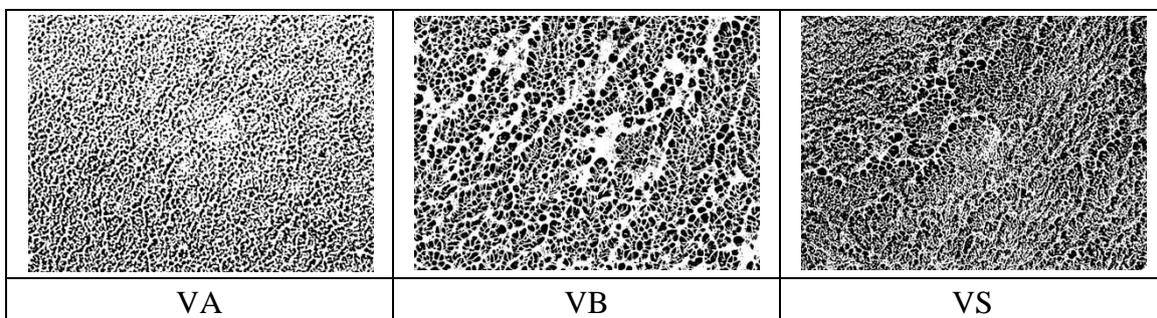


Fig. 119 Fotografías (MO 200x) comparativas de la zona interior del los h-PVI<sub>r</sub> polimerizados en moldes de vidrio.

## 8.4.2 Porosidad en la zona del borde de la muestra:

Debido a que el efecto del borde marca determinadas distancias según el molde en el cual se ha llevado a cabo la polimerización, seleccionamos la superficie que corresponde al efecto del borde, calculada en el apartado 8.3.1, y le aplicamos el procedimiento de medida descrito.

Porcentaje de porosidad (%)						
Distancia al borde	VA	VB	VS	N	PTFE	PVC
De 0 a ..... ( $\mu\text{m}$ )	231	415	79	108	97	221
Porosidad borde	36,3	45,3	52,9	54,2	23,6	42,2
Porosidad centro	40,0	52,0	51,0	49,3	20,1	43,8

Tabla 38 Porcentaje de porosidad en el h-PVI<sub>r</sub>, en la distancia que marca efecto del borde, y en el interior de la muestra.

Como ya ha quedado reflejado en el apartado 8.3, existe una variedad de distancias en el efecto borde, según el molde en el cual se hayan llevado a cabo las polimerizaciones. Esta alteración que modifica la estructura del hidrogel, se ve reflejada en el porcentaje de poros que existe en el interior de él, tal y como se puede observar en la Tabla 38. Estos datos están recopilados en la Fig. 120. Una muestra de las secciones empleadas para estos cálculos se encuentra en la Fig. 121.

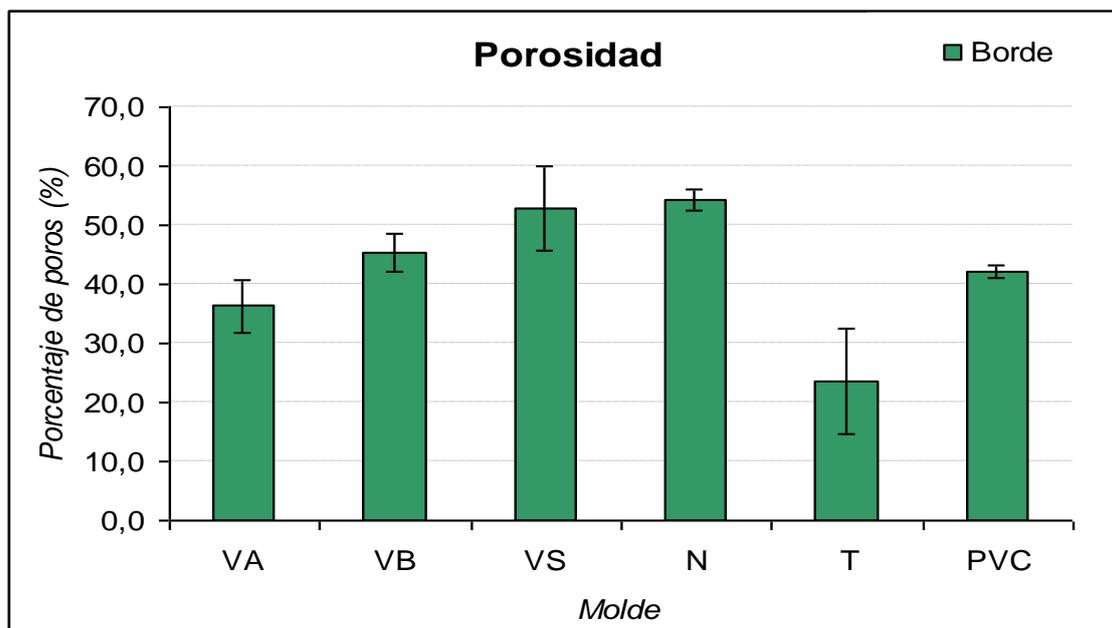


Fig. 120 Modificación de la porosidad en la zona del borde de la muestra.

El porcentaje de poros existente en la distancia que está afectado el borde sigue la secuencia:

$$\text{PTFE} < \text{VA} < \text{PVC} < \text{VB} < \text{VS} < \text{N}$$

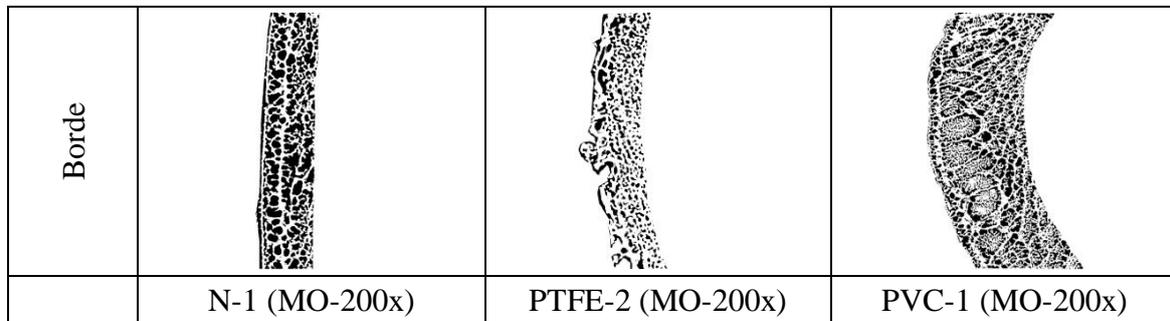


Fig. 121. Fotografías comparativas del efecto del borde de los hidrogeles.

#### 8.4.3 *Diámetro de Feret y tamaño medio de poro.*

La comparación de la variación del diámetro de Feret de la zona interior entre los distintos moldes, están reflejados en la Tabla 39.

<b>Diámetro de Feret y tamaño medio de poro</b>						
	<b>VA</b>	<b>VB</b>	<b>VS</b>	<b>N</b>	<b>PTFE</b>	<b>PVC</b>
<b>Diámetro de Feret (µm)</b>	13,45	14,62	15,53	24,56	5,74	10,28
<b>Tamaño medio de poro (µm<sup>2</sup>)</b>	72,3	138,3	172,3	290,9	13,7	51,3

Tabla 39 Comparación del diámetro de Feret en la zona interior de los hidrogeles en estado de referencia.

Pero observando el diámetro de Feret de los poros del h-PVI<sub>r</sub> polimerizados en los moldes de vidrio, vemos que los poros formados en el molde de vidrio silanizado son los que tienen el diámetro de Feret más grande. En cambio cuando el hidrogel se polimeriza en el molde de vidrio ácido, los poros tienen el diámetro de Feret más pequeño. También se puede calcular que la forma de los poros tiende a ser más ovalada que circular (el área de un poro con diámetro de Feret de 15 µm, en el caso de ser circular sería 180 µm<sup>2</sup>). En cambio, las dimensiones de los poros que existen el interior de los hidrogeles según los resultados de la Tabla 39, no coinciden con esta medida, confirmando la forma ovalada de los poros.

El examen del diámetro de Feret, cuando el hidrogel se polimeriza en los restantes moldes, es bastante dispar. Así cuando el hidrogel se polimeriza en molde de teflón, se obtienen el valor mas bajo, indicando que con este molde los poros son los que tienen el menor tamaño. En cambio, cuando el hidrogel se polimeriza en moldes de nylon, el h-PVI<sub>r</sub> tiene los poros con el mayor diámetro de Feret obtenido, y es también el que tiene los poros de mayor tamaño. Esta observación esta de acuerdo con el valor obtenido del porcentaje de porosidad para los hidrogeles polimerizados en este molde.

### 8.4.4 *Elipse equivalente.*

Utilizando la combinación de los datos obtenidos del diámetro de Feret y el tamaño medio de poros, tal y como se observa en la Fig. 122, podemos calcular el diámetro menor de la forma de la *elipse equivalente* que poseen los poros en la zona central del corte del hidrogel, y de esta manera conocer la forma que tienen los poros a través del calculo de la excentricidad (la excentricidad es un parámetro que determina el grado de desviación de una sección cónica con respecto a una circunferencia. Es un parámetro importante en la definición de las elipses). En la Tabla 40 se pueden observar los parámetros de los poros que existen en el hidrogel, y como el h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio silanizado tiene en su zona central los poros mas circulares, tal y como queda reflejados en la Fig. 119.

<b>Diámetro de los poros elipse (µm)</b>						
	<b>VA</b>	<b>VB</b>	<b>VS</b>	<b>N</b>	<b>PTFE</b>	<b>PVC</b>
Diámetro mayor (Feret)	13,45	14,62	15,53	24,56	5,74	10,28
Diámetro menor	6,84	12,04	14,13	15,08	3,04	6,35
Excentricidad	0,86	0,57	0,42	0,79	0,85	0,79

Tabla 40 Medidas de la elipse equivalente que forman los poros en el interior del hidrogel.

La comparación de todos estos valores, indica que la distinta composición del molde produce también una influencia tanto en el porcentaje de poros como en su naturaleza (tamaño, longitud,..).

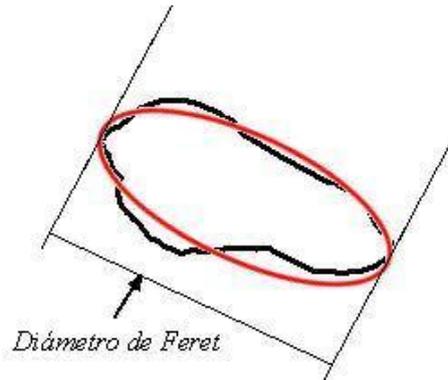


Fig. 122 Elipse equivalente de un poro.

## 8.5 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LAS MUESTRAS DE PVI POLIMERIZADAS EN LOS TUBOS DE 2MM DE DIÁMETRO INTERIOR.

Estos cálculos para los hidrogeles de PVI polymerizados en los moldes de distintos materiales pero en los tubos cilíndricos de 2 mm de diámetro interior no se pueden llevar a cabo, porque no queda definida una frontera que sirva de referencia para tomar la medida en la que acaba el efecto que ejerce el molde, ya que todo el corte observado por microscopia presenta el mismo efecto (Fig. 123). En la Fig. 124, se puede observar como el efecto del material de molde ejerce su influencia en las muestras polymerizadas en los moldes de PTFE.

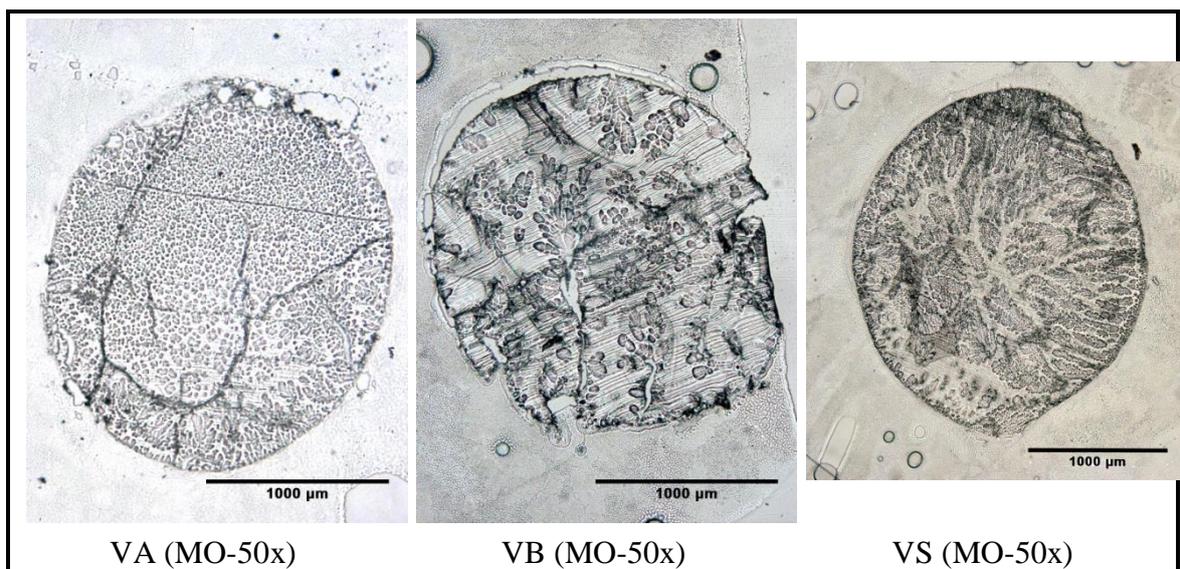


Fig. 123 Cortes transversales de los hidrogeles de PVI polymerizados en los tubos de vidrio de 2 mm de diámetro interior. Imágenes de microscopia óptica a 50 aumentos. Barra de 1000 µm.

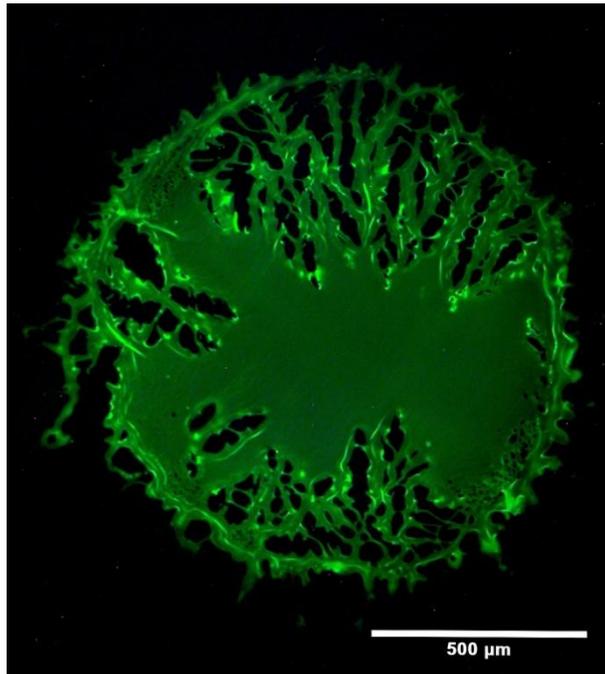


Fig. 124 Imágenes de microscopía de fluorescencia a 100 aumentos, del hidrogel de PVI<sub>h</sub> polimerizados en los tubos de PTFE de 2 mm de diámetro interior.

### 8.6 INFLUENCIA DEL EFECTO BORDE EN LA T<sub>g</sub>.

Una vez analizada la morfología de las muestras mediante microscopía óptica y determinada la distancia a la cual se notan los efectos, podemos comprobar la exactitud del procedimiento experimental utilizado para calcular la T<sub>g</sub>. En la Fig. 125 puede apreciarse un montaje de fotografías realizadas mediante MO y con 50 aumentos. En ella está marcado un círculo de 3 mm de diámetro para representar el sacabocados que se ha aplicado a las muestras para determinar la T<sub>g</sub>, tal y como se ha explicado en el apartado 2.7.1.

El estudio morfológico muestra que la diferencia de estructura marca un “borde” y un “interior”, que tienen un espesor variable, como se ve en la Tabla 35. Podemos entonces pensar que el método empleado para la separación de la parte externa de la interna, con el objeto de determinar la T<sub>g</sub>, no es igualmente válido para todas las muestras. Y las porciones externas pueden contener porcentajes variables de la zona interna, cantidades que están calculadas en la Tabla 41. Esta cantidad es porcentualmente mayor en los moldes en los cuales la distancia al borde es menor.

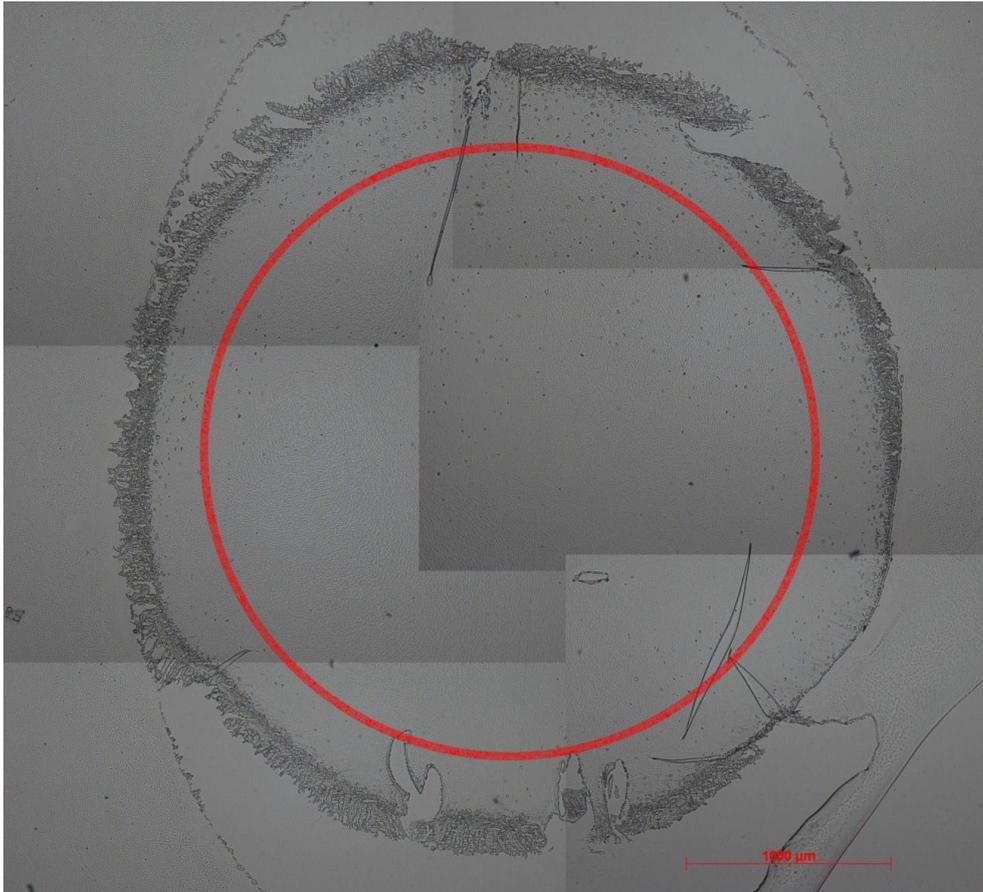


Fig. 125 Fotografía de h-PVI<sub>h</sub> polimerizado en molde de Teflón (MO-50x).

Molde	VA	VB	VS	N	PTFE	PVC
Borde (μm)	231	415	79	108	97	221
% del interior	72,6	51,1	89,8	84,8	81,7	51,2

Tabla 41 Porcentaje remanente de la zona interior incluido en la zona exterior.

En la Fig. 126 se ve la zona exterior ampliada en una imagen de microscopía de fluorescencia, de una muestra de h-PVI<sub>h</sub> polimerizada en el molde de teflón. Se puede apreciar claramente una zona exterior que tiene una luminosidad mayor que la interior, lo cual podría ser indicativo de una mayor cantidad de marcador en esa zona, que sugiere una concentración más alta de polímero, y posiblemente un mayor entrecruzamiento. Esta observación estaría de acuerdo con los datos de la T<sub>g</sub> obtenidos experimentalmente (ver Tabla 21).

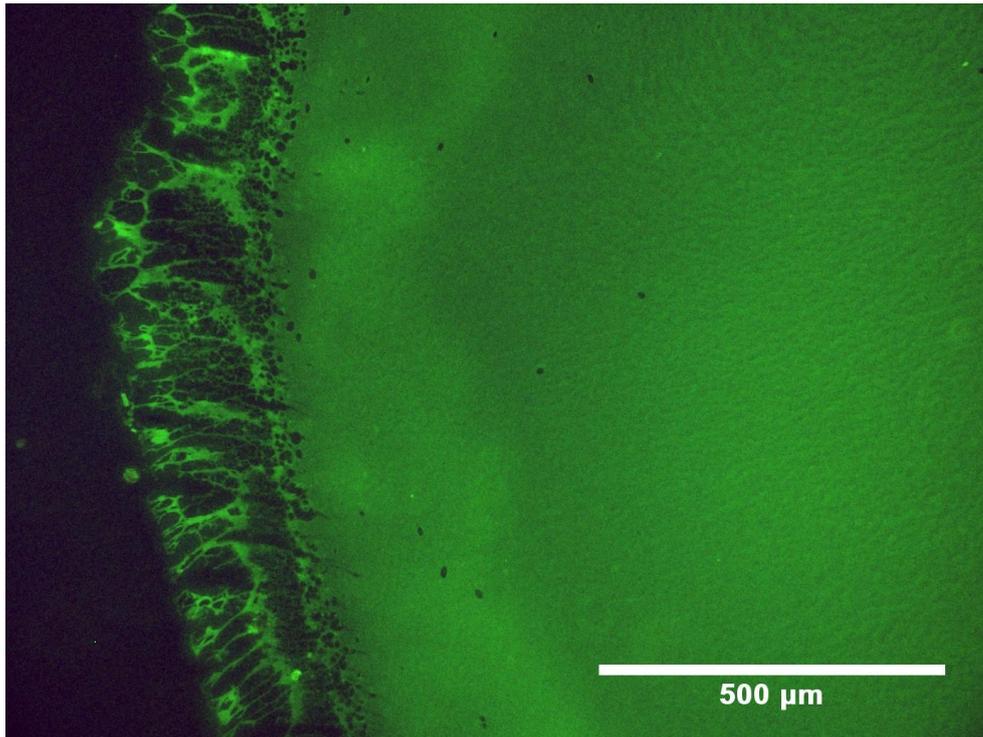


Fig. 126 Fotografía de la zona exterior de h-PVI polimerizado en molde de teflón. MF Aumento 100x.

### 8.7 MICROSCOPIA CONFOCAL.

El estudio de las muestras mediante Microscopio Confocal LEICA TCS-SL utilizando el láser de Argón para excitar en la línea de excitación de 488nm, permite el análisis las imágenes. Como ejemplo, en la Fig. 128 hemos marcado diferentes zonas de fotografía de una muestra h-PVI<sub>r</sub> polimerizada en molde de teflón. Y mediante el software integrado en el confocal las hemos analizado obteniendo los resultados que aparecen en la Tabla 42. El espectro obtenido se incluye en la Fig. 129.

	Zona Exterior			Zona Interior		
	<i>Ampl. Media</i>	<i>Max. Ampl.</i>	<i>Pos. Max. Ampl. (nm)</i>	<i>Ampl. Media</i>	<i>Max. Ampl.</i>	<i>Pos. Max. Ampl. (nm)</i>
	8,59	30,41	524,90	5,88	21,16	524,90
	7,70	25,77	524,90	5,90	22,30	524,90
	7,47	26,15	524,90	5,31	20,61	534,85
	7,05	25,73	524,90	-	-	-
Mean	<b>7,70</b>	<b>27,02</b>	<b>524,90</b>	<b>5,70</b>	<b>21,36</b>	<b>528,22</b>
sd	0,65	2,27	0,00	0,34	0,86	5,74

Tabla 42 Amplitudes obtenidas con el microscopio confocal en muestra de PTFE (2/4).

Con el microscopio confocal Leica TCS-SP5 obtenemos el escaneado de la longitud de onda emitido en una muestra de h-PVIR polimerizada en molde de VA de 4 mm de diámetro interior (Fig. 130), obteniendo los valores de la Tabla 43. Una peculiaridad que tiene este microscopio confocal, es que está diseñado con los objetivos en la parte inferior para la observación de cultivos celulares. Es un microscopio de los denominados invertidos, lo que facilita la observación de hidrogeles en el estado de máximo hinchamiento, ya que la muestra se puede situar directamente sobre una placa petri con el solvente y realizar el escaneado sin que sufra ningún tipo de manipulación (Fig. 127).

La Fluoresceína o-metacrilato (FM) tiene un máximo de longitud de emisión situada en  $\lambda_{\max}=490$  nm, y los datos obtenidos con la muestra de h-PVIR polimerizado en molde de teflón ha sido de 524,90 nm, lo que indica que el marcador fluorescente unido al hidrogel sufre un desplazamiento de la emisión hacia longitudes de onda más altas.

La técnica de microscopía confocal, tal y como hemos ensayado no aporta una mejora en la imagen respecto a la obtenida mediante microscopía de fluorescencia. Pero en cambio ha sido muy útil para analizar los espectros de emisión tanto de la muestra entera, como de zonas seleccionadas.

	<b>Zona Exterior</b>		<b>Zona Interior</b>	
	<i>Max. Ampl.</i>	<i>Pos. Max. Ampl. (nm)</i>	<i>Max. Ampl.</i>	<i>Pos. Max. Ampl. (nm)</i>
	8,93	528,85	9,39	528,85
	11,03	528,85	9,64	528,85
	11,52	528,85	9,73	528,85
	11,52	528,85	9,08	528,85
<b>Mean</b>	<b>10,86</b>	<b>528,85</b>	<b>9,46</b>	<b>528,85</b>
sd	1,24	0,00	0,86	0

Tabla 43 Amplitudes obtenidas con el microscopio confocal en muestra de h-PVIR polimerizada en molde de VA (4/6).

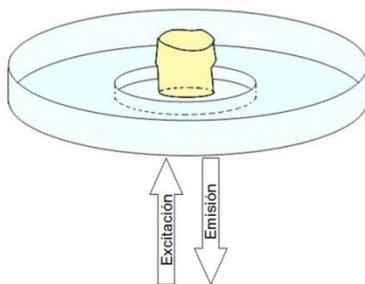


Fig. 127 Situación de la muestra de PVI en la placa Petri para su observación en el microscopio confocal invertido

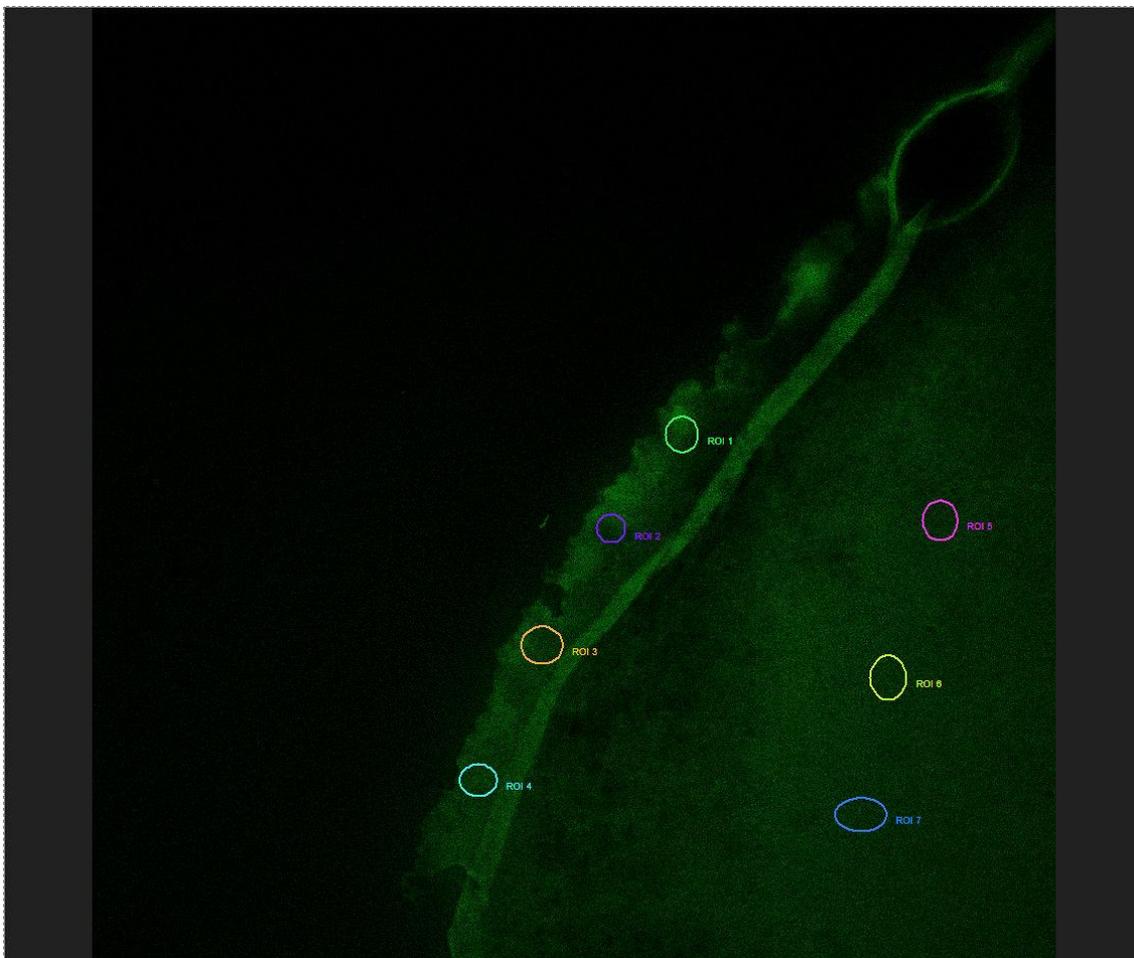


Fig. 128 Mediciones de la amplitud en muestra de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en molde de Teflón (MC-20x)

Se ha sugerido que las capas superficiales que se observan en los hidrogeles aparecen cuando la polimerización se lleva a cabo en los moldes cuyos materiales son hidrófobos, tales como PVC, teflón [Osada 2002a], [Osada 2001b], [Osada 2001c], o vidrio silanizado [Tran 2012]. En este estudio, en los moldes cilíndricos de diámetro estrecho, la capa superficial o efecto molde aparece también con el vidrio hidrofílico, ácido y básico, por lo que el efecto de la pared del molde no es característico de la naturaleza hidrofóbica. La zona exterior de los moldes no sólo tiene un aspecto visual diferente, sino que también emite fluorescencia de manera diferente a como lo hace el centro del hidrogel. Esto se muestra mediante la selección de áreas pequeñas (marcadas como se muestra en la Fig. 128), algunas en la región exterior, otras en la región central, para medir su respectiva emisión fluorescente en idénticas condiciones, mediante la función Lambda scan del microscopio confocal. Los resultados del escaneado se muestran en la Tabla 42 y Tabla 43. La intensidad máxima de emisión está situada entre 525 y 528 nm, longitud de onda típica de hidrogeles de PVI hinchados en agua [Piérola 2006]. La intensidad de emisión es mayor en las áreas seleccionadas dentro de la región de la superficie exterior que en las zonas dentro del centro del hidrogel. Esto significa que la densidad de grupos de emisores (FM) es mayor en la superficie que en el centro. En consecuencia, la densidad del polímero es más grande en la superficie que en el centro, siempre que la distribución de VI y comonomeros de FM a lo largo de las cadenas de polímero sea aproximadamente al azar, como se refleja en los resultados obtenidos de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los distintos PVI. Se ha propuesto que el efecto de una pared hidrófoba, tal como la de Teflon, es la de suprimir la polimerización y dejar en la superficie una piel de cadenas de polímero libres e incompletamente reticuladas [Osada 2001a], [Osada 2003], [Osada 2002]. En este estudio, los resultados indican que la densidad del polímero en la superficie es mayor que en el centro, por lo que no es evidente la existencia de una estructura de cadenas poliméricas con los extremos colgando.

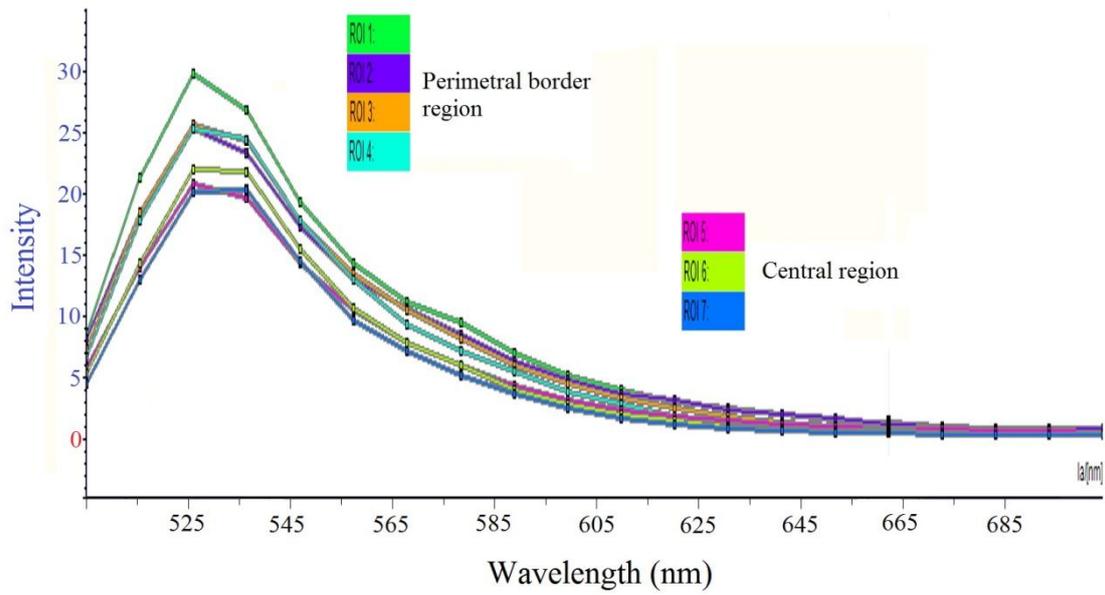


Fig. 129 Espectro obtenido en la muestra de PVI polimerizada en molde de PTFE (4/6) analizando las frecuencias de las zonas señaladas en la Fig. 128

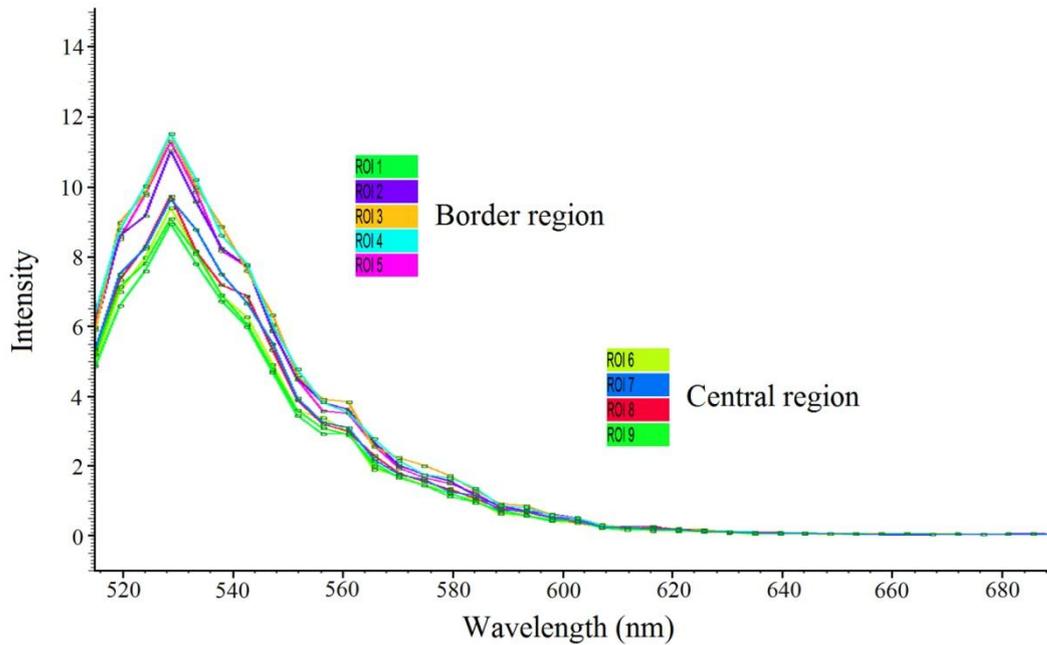


Fig. 130 Espectro obtenido en la muestra de PVI polimerizada en molde de vidrio acido (4/6) analizando las frecuencias de zonas similares a las señaladas en la Fig. 128

---

## **9 CONCLUSIONES.**



En esta tesis se ha estudiado si el material del que está hecho el molde donde se lleva a cabo la polimerización de un hidrogel de poli(N-vinilimidazol) afecta a las propiedades de éste. Para ello se comparan las polimerizaciones que se han llevado a cabo en moldes cilíndricos de distinto material e iguales dimensiones; y entre moldes del mismo material pero de distintas dimensiones. Se ha empleado una mezcla acuosa compuesta de monómero (VI), entrecruzante (BA) e iniciador (AIBN), idéntica para todos los moldes empleados, usando la misma temperatura y tiempo de polimerización en todo el estudio. Paralelamente se ha llevado a cabo la polimerización de polímeros lineales de PVI en los moldes de distintos materiales y en el diámetro más pequeño de los que hemos ensayado para los hidrogeles.

Todos los polímeros empleados han sido caracterizados mediante técnicas de caracterización básicas, apoyadas con microscopia óptica, microscopia de fluorescencia, microscopia confocal, calorimetría diferencial de barrido, viscosimetría, y cromatografía de exclusión por tamaños. También se ha empleado la resonancia magnética de  $^1\text{H}$ , con el fin de determinar la secuencia de unidades monoméricas (triadas) y descartar la posible contaminación en la composición de la mezcla de reacción que afecte a los resultados obtenidos.

De este estudio se extraen las siguientes conclusiones:

1. El material del recipiente de reacción tiene una clara influencia en la polimerización por radicales libres de 1-vinilimidazol en solución acuosa.
2. Los hidrogeles obtenidos en moldes de teflón y PVC tienen una mayor transición vítrea, mayor grado de hinchamiento y una mayor densidad de entrecruzamiento que los geles obtenidos en moldes de vidrio. Estos tres efectos se pueden correlacionar con la baja conversión que se obtiene en los moldes de Teflon y PVC.
3. El efecto que ejerce el material del molde es más acusado cuando los moldes cilíndricos son de menor diámetro y se va diluyendo a medida que el diámetro aumenta, tendiendo hacia un mismo comportamiento independientemente del material del que estén hechos.

## CONCLUSIONES.

---

4. En la proximidad de la pared en los moldes de teflón y PVC, hay una mayor concentración de entrecruzamientos y opera un mecanismo de transferencia de cadena que retarda la reacción. Las cadenas entre los nudos de la red son también más cortas cuando el hidrogel de PVI se polimeriza en teflón que cuando lo hace en vidrio, en vista del menor peso molecular que se obtiene en la polimerización lineal con el teflón.

5. La pared del molde parece ser una restricción que induce a una falta de homogeneidad en su vecindad inmediata, cuya consecuencia es que la superficie del gel que está en contacto con la pared durante la polimerización se hincha más que la mayor parte del gel. El hinchamiento deja de ser así isotrópico, siendo la anisotropía tanto mayor cuanto más estrecho es el tubo de la polimerización.

6. En los tres materiales estudiados en la polimerización lineal, la especie más abundante de polímero que se forma por la adición del monómero es su forma neutra. También se forman algunos polímeros por adición del monómero en su forma protonada. Esta vía de propagación es especialmente importante cuando la pared es de cristal ácido, pero se observa también con las paredes neutras de nylon y teflón. Las cadenas de polímero son mucho más largas en la fracción de polímero que procede del monómero en su forma protonada.

7. También se detecta una tercera especie de polímero en los tres materiales, con longitudes de cadena mucho más cortas que los de las dos especies poliméricas anteriores. Estas cadenas más cortas se pueden formar mediante adición degradativa, una etapa de polimerización que ha sido propuesta teóricamente para interpretar la cinética de polimerización del VI. Ésta sería así la primera evidencia experimental de la presencia de una fracción de polímero que procede de dicha adición degradativa.

8. No se puede descartar que estén presentes especies adicionales de polímero de longitudes de cadena más pequeñas en el polímero obtenido en el teflón, lo que sugiere que hay una transferencia de cadena a la pared que se produce de forma especial en los moldes de este material que contiene átomos de halógeno.

Podemos afirmar, por tanto, que cuando la polimerización del poli(N-vinilimidazol) se lleva a cabo en moldes de pequeño tamaño, el material del molde ejerce una influencia en la reacción de polimerización. En la polimerización lineal el material del molde modifica la distribución de pesos moleculares de las cadenas, y en la polimerización entrecruzada modifica la distribución de nudos en la red, afectando a las propiedades típicas del hidrogel, notablemente a su grado de hinchamiento.



---

**10 TABLAS.**



## 10.1 LISTA DE SIMBOLOS, ABREVIATURAS Y SIGLAS.

A	Energía de Helmholtz.
AIBN	Azoisobutironitrilo
AMPS	Acido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico
BA, MBA	N,N' metilene-bis-acrilamida
BPO	Peróxido de benzoílo
$C_A$	Constante de transferencia al agente A.
$C_T$	Concentración total de monómeros.
$\bar{D}_h$	Diámetro en el estado de máximo hinchamiento promedio.
$D_h$	Diámetro en el estado de máximo hinchamiento.
$\bar{D}_{hF}$	Diámetro en el estado de máximo hinchamiento foto promedio.
$D_{hF}$	Diámetro en el estado de máximo hinchamiento foto.
DMAEMT	N,N-(dimetil) amina etil metacrilato
DMAPMD	N-[3-(dimetilamina)propil]-metacrilamida
DMF	N,N-dimetilformamida
$\bar{D}_o$	Diámetro en estado seco (xerogel) promedio.
$D_o$	Diámetro en estado seco (xerogel).
$\bar{D}_{oF}$	Diámetro en el estado seco (xerogel) foto promedio.
$D_{oF}$	Diámetro en estado seco (xerogel) foto.
$D_{oL}$	Diámetro de las muestras secadas por liofilización.
$\bar{D}_{oL}$	Diámetro en el estado seco por liofilización promedio.
$D_{oLF}$	Diámetro en el estado seco por liofilización foto promedio.
$D_{oLS}$	Diámetro en el estado seco por liofilización obtenidas de de microscopía electrónica de barrido.
$\bar{D}_r$	Diámetro en el estado de referencia promedio.
$D_r$	Diámetro en el estado de referencia.
$D_{rF}$ ,	Diámetro en el estado de referencia foto.
DTBP	Peróxido de di-terc-butilo
EIM	1-etilimidazol
f	Factor de eficacia del iniciador.
FM	Fluoresceina o-metacrilato
FT-IR,	Espectrofotometría infraroja por Transformada de Fourier.
FTS	1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltriclorosilano

GPC	Cromatografía de permeación de gel.
HMDZ	1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución.
hPVI	Poli(N-vinilimidazol) hidrogel
h-PVI	Hidrogel de PVI.
h-PVI <sub>h</sub>	Hidrogel de PVI de máximo hinchamiento.
h-PVI <sub>o</sub>	Hidrogel de PVI en el estado de xerogel.
h-PVI <sub>oL</sub>	Hidrogel de PVI liofilizado.
h-PVI <sub>r</sub>	Hidrogel de PVI en el estado relajado o de referencia.
I	Molécula de iniciador.
Im	Imidazol
IPN	Red interpenetrada
k	Conductividad térmica.
k <sub>d</sub>	Constante de velocidad de descomposición del iniciador.
k <sub>H</sub>	Constante de Huggins.
k <sub>i</sub>	Constante de velocidad de iniciación.
k <sub>K</sub>	Constante de Kraemer.
k <sub>p</sub>	Constante de velocidad de propagación.
k <sub>t</sub>	Constante de velocidad de terminación.
k <sub>trA</sub>	Constante de velocidad de transferencia al agente.
L <sub>h</sub>	Longitud en el estado de máximo hinchamiento.
L <sub>o</sub>	Longitud estado xeroge.
M·	Cadena radical.
MAA	Ácido metacrílico
MBA	N,N'-metilenbisacrilamida
MC	Microscopía confocal.
M <sub>c</sub>	Peso molecular entre nudos.
M <sub>c</sub> (ν <sub>e</sub> ) <sub>P-M</sub>	Peso molecular entre nudos utilizando la ecuación de Flory-Rehner calculada a partir de masas.
M <sub>c</sub> (ν <sub>e</sub> ) <sub>P-M</sub>	Peso molecular entre nudos utilizando la ecuación de Peppas-Merrill calculada a partir de masas.
M <sub>c</sub> (ν <sub>ed</sub> ) <sub>P-M</sub>	Peso molecular entre nudos utilizando la ecuación de Peppas-Merrill calculada a partir de diámetros.
m <sub>d</sub>	Masa de la disolución.
MeOH	Metanol

MF	Microscopía de fluorescencia.
$m_h$	Masa en el estado de máximo hinchamiento.
$\bar{M}_n$	Peso molecular promedio en número.
$m_o$	Masa en estado seco.
MO	Microscopía óptica.
$m_{oL}$	Masa secadas por liofilización.
$m_p$	Masa del polímero.
$m_r$	Masa en el estado de referencia.
$\bar{M}_v$	Peso molecular promedio viscoso.
$\bar{M}_w$	Peso molecular promedio en peso.
N	Molde de Nylon.
$n_1$	Número de moles de disolvente.
NIPA, NiPAAm	N-isopropilacrilamida
NIPA-AA	Copolímeros de N-isopropilacrilamida y ácido acrílico
OTS	Triclorooctadecilsilano
PAA	Ácido poliacrílico
PAMA	Metacrilato de fenacilo
PAMPS	Polímero de Ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico
PDMA	Poli(N,N-dimetilacrilamida)
PNIPAAm/PMAA	Copolímero de poli(N-isopropilacrilamida) y <i>ácido poli(metacrílico)</i>
POE	Poli(óxido de etileno)
PP	Polipropileno
PPA	Poliacrilamida
PP-g-PVI	Copolímero de injerto poli(propileno)-g- polivinilimidazol
PVC	Molde de Policloruro de vinilo.
PVI	Poli(N-vinilimidazol)
PVI/PVP	Copolímero de polivinilimidazol-polivinilpirrolidona
PVI-g-P3HO	Copolímero de injerto poli(1-vinilimidazol)-g-poli(3-hidroxi octanoato)
$\dot{Q}$	Calor transmitido por unidad de tiempo.
q	Densidad de flujo de calor.
r	Coefficiente de rugosidad de la superficie.
$\bar{R}$	Rendimiento de la reacción de entrecruzamiento promedio.

## TABLAS.

---

R	Rendimiento de la reacción de entrecruzamiento.
R·	Radicales libres.
RM <sub>n</sub> ·	Macrorradical que ha alcanzado el grado de polimerización n.
$\bar{S}$	Grado de hinchamiento promedio.
S	Grado de hinchamiento.
S	Molde de Silicona.
sd	Desviación estándar.
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
sPVI	Poli(N-vinilimidazol) soluble
T	Molde de Teflón.
t	Tiempo.
T <sub>EX</sub>	Temperatura en el extremo exterior del tubo.
T <sub>g</sub> ,	Temperatura de transición vítrea.
T <sub>g</sub> <sup>L</sup>	Temperatura de transición vítrea del polímero sin entrecruzar.
T <sub>IN</sub>	Temperatura en el extremo interior del
t <sub>R</sub>	Tiempo de retención.
UV-vis,	Espectroscopia de absorción ultravioleta y visible.
VA	Molde de Vidrio con tratamiento ácido.
VB	Molde de Vidrio con tratamiento básico.
V <sub>d</sub>	Volumen molar del disolvente.
V <sub>h</sub>	Volumen del gel hinchado.
$\bar{V}_H$	Volumen hidrodinámico promedio.
V <sub>H</sub>	Volumen hidrodinámico.
VI	1-vinilimidazol
VI, VIM	N-vinilimidazol
V <sub>o</sub>	Volumen del hidrogel seco.
VP	2-vinil piridina
v <sub>p</sub>	Número de monómeros que se consumen.
V <sub>p</sub>	Volumen del polímero.
V <sub>r</sub>	Volumen en el estado de referencia.
VS	Molde Vidrio con tratamiento de silanizado.
v <sub>tr</sub>	Velocidad de transferencia al agente A.
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy.

$\alpha$	Grado de hinchamiento lineal.
$\gamma_{LA}$	Tensiones superficiales del líquido/aire.
$\gamma_{SA}$	Tensión superficial sólido/aire.
$\gamma_{SL}$	Tensión superficial sólido/líquido.
$\Delta A$	Variación de energía Helmholtz debida a la deformación elástica.
$\Delta Dr$	Variación del diámetro del hidrogel en el estado de referencia.
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca.
$\eta_r$	Viscosidad relativa.
$\eta_{sp}$	Viscosidad específica.
$\theta$	Ángulo de contacto.
$\theta_{AV}$	Ángulo de avance.
$\theta_{RE}$	Ángulo de retroceso.
$\lambda_D$	Dilatación transversal en el estado de máximo hinchamiento.
$\lambda_L$	Dilatación longitudinal en el estado de máximo hinchamiento.
$\mu_1$	Potencial químico.
$(\Delta\mu_1)_d$	Potencial químico debido a la capacidad de disolución del disolvente.
$(\Delta\mu_1)_{el}$	Potencial químico debido a la capacidad elástica de las cadena.
$\bar{v}$	Longitud de cadena.
$\bar{v}_{2h}$	Fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento promedio.
$v_{2h}$	Fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento.
$\bar{v}_{2hd}$	Fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento calculado por diámetros promedio.
$v_{2hd}$	Fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento calculado por diámetros.
$v_{2r}^{th}$	Fracción en volumen de polímero en el estado de referencia calculo teórico.
$\bar{v}_{2r}$	Fracción en volumen de polímero en el estado de referencia promedio.
$v_{2r}^{exp}$	Fracción en volumen de polímero en el estado de referencia.
$v_{2r}$	Fracción en volumen de polímero en el estado de referencia.
$\bar{v}_{2rd}$	Fracción en volumen de polímero en el estado de referencia calculado por diámetros promedio.

## TABLAS.

---

$v_{2rd}$	Fracción en volumen de polímero en el estado de referencia calculado por diámetros.
$\bar{v}_0$	Longitud de cadena en ausencia de transferencias.
$\rho_1$	Densidad del líquido.
$\rho_2$	Densidad del polímero.
$v_e$	Densidad efectiva de nudos.
$\bar{v}_e (FR)$	Densidad efectiva de nudos calculada a partir de medidas de masa, mediante la ecuación de Flory-Rehner promedio.
$v_{e(G-D)}$	Densidad efectiva de nudos calculada a partir de medidas de diámetros, mediante la ecuación Gibbs-dimarzio.
$\bar{v}_e (PM)$	Densidad efectiva de nudos calculada a partir de medidas de masa, mediante la ecuación Peppas y Merrill promedio.
$\bar{v}_{ed} (PM)$	Densidad efectiva de nudos calculada a partir de medidas de diámetros, mediante la ecuación Peppas y Merrill promedio.
$\chi$	Parámetro de interacción polímero-disolvente de Flory.
(2/4)	Tubo de diámetro interior de 2 mm y exterior de 4 mm.
(4/6)	Tubo de diámetro interior de 4 mm y exterior de 6 mm.
(6/9)	Tubo de diámetro interior de 6 mm y exterior de 9 mm.
(8/10)	Tubo de diámetro interior de 8 mm y exterior de 10 mm.

### *Identificación de las muestras:*

Muestra número X de la síntesis (S) número y: (XS<sub>y</sub>)

## 10.2 LISTA DE FIGURAS.

- Fig. 1 Esquema de protonación del anillo de imidazol del PVI obteniéndose un catión de amonio cuaternario tomado de Piérola [2004].
- Fig. 2 Estructura de hidrogel de PVI entrecruzado con BA.
- Fig. 3 Distintas disposiciones de moldes empleados en la bibliografía para polimerizar hidrogeles bajo dos tipos de superficie.
- Fig. 4 Imágenes de SEM de una red interpenetrada (IPN) de N-isopropil acrilamida (NIPAAM) y ácido metacrílico (MAA) obtenidas de Peppas [2002]. A: Fotografía tomada en el borde de la muestra. B: Fotografía tomada en la sección donde la “capa de piel” se fusionó con el área mayor.
- Fig. 5 Imagen de SEM de una red poliacrilamida (PAA) preparada por criogelation a  $T_{\text{prep}} = -18^{\circ}\text{C}$  obtenida de Okay [2007].
- Fig. 6 Cerrado de los moldes de 4 mm de diámetro interior, usados en la polimerización.
- Fig. 7 Cerrado de los moldes de 2 mm de diámetro interior, usados en la polimerización, donde se aprecia el sellado con adhesivo hot melt por la parte exterior.
- Fig. 8 Tratamiento de silanización de la superficie de un vidrio.
- Fig. 9 Burbujeado de argón en la mezcla.
- Fig. 10 Composición de imágenes de microscopía óptica a 50 aumentos, de un corte perpendicular, del hidrogel polimerizado en molde de nylon, que se ha rodeado de dos círculos del tamaño del molde
- Fig. 11 Diagrama de trabajo, en el tratamiento de las muestras.
- Fig. 12 Picnómetro ajustado BLAUBRAND®.
- Fig. 13 Recogida de un corte de h-PVI<sub>r</sub> en un portaobjeto.
- Fig. 14 Muestra de h-PVI<sub>r</sub> montada con bálsamo de Canadá. (MO-50x).
- Fig. 15 Montaje de los cubreobjetos sobre los portaobjetos.
- Fig. 16 Dilatación del h-PVI<sub>r</sub> en molde de VB.

- Fig. 17 Variación de los diámetros ( $D_r$ ,  $D_h$ ,  $D_o$ ) del h-PVI según el molde empleado en su polimerización.
- Fig. 18 Montaje para realizar las fotografías a los hidrogeles.
- Fig. 19 Imágenes obtenidas por fotografía para determinación de las dimensiones (diámetros) de las muestras de h-PVI polimerizadas en diferentes moldes de 4 mm de diámetro interior. En estas imágenes se pueden comparar visualmente los distintos diámetros ya que son recortes de 3,5 x 3,5 cm.
- Fig. 20 Comparación de los valores del Diámetro del hidrogel en su estado de máximo hinchamiento obtenidos mediante los dos métodos.
- Fig. 21 Comparación de los valores del Diámetro del hidrogel en su estado seco obtenidos mediante los dos métodos.
- Fig. 22 Comparación entre los diámetros  $D_h$  y  $D_{OL}$  del hidrogel h-PVI (2/6).
- Fig. 23 Comparación del diámetro liofilizado obtenido por tratamiento de imágenes ( $D_{OL}$ ), con el obtenido sobre la misma muestra, por SEM ( $D_{OLS}$ ), muestras de h-PVI (4/6).
- Fig. 24 Comparación de la densidad del h-PVI en el estado de xerogel.
- Fig. 25 Representación del grado de hinchamiento  $S$ , obtenido para los distintos tipos de moldes ensayados.
- Fig. 26 Densidad de nudos, Ecuación de Peppas y Merrill de los h-PVI (4/6). Obtenida a partir de medidas de masas.
- Fig. 27 Comparación Densidad de nudos ( $\nu_e$ ) con el grado de hinchamiento ( $S$ ) en los de los h-PVI (4/6). Usando la ecuación Peppas-Merrill obtenida a partir de masas.
- Fig. 28 Comparación densidad de nudos ( $\nu_{ed}$ )-hinchamiento en tubos 4/6. Ecuación Peppas-Merrill. Obtenida a partir de diámetros.
- Fig. 29 Densidad de nudos, Ecuación de Flory-Rehner.
- Fig. 30 Comparación Densidad de nudos-hinchamiento. Ecuación Flory-Rehner. Obtenida a partir de masas.

- Fig. 31      Peso molecular entre nudos del h-PVI polimerizado en moldes de 4mm de diámetro interior de distinto material.  
 Mc ( $v_e$ ) P-M: (utilizando la ecuación de Peppas-Merrill calculada a partir de masas.  
 Mc ( $v_{ed}$ ) P-M: (utilizando la ecuación de Peppas-Merrill calculada a partir de diámetros.  
 Mc ( $v_e$ ) P-M: (utilizando la ecuación de Flory-Rehner calculada a partir de masas.
- Fig. 32      Termogramas de las muestras de xerogel de hPVI obtenidas en los moldes Nylon, Teflón y PVC de 4 mm de diámetro interno.
- Fig. 33      Comparación de la variación de la  $T_g$  según la zona en hidrogeles entrecruzados de PVI polimerizados en moldes de distintos materiales y 4 mm de diámetro interno.
- Fig. 34      Comparación Densidad de nudos obtenida a partir de  $T_g$   $v_e$  (G-D) vs hinchamiento.
- Fig. 35      Variación del hinchamiento lineal en geles de copolímeros de N-isopropilacrilamida y ácido acrílico (NIPA-AA) en moldes cilíndricos de vidrio de distinto diámetro interno tomado, de S. Hirotsu, (*Macromolecules* 1992, **25**, 4445).
- Fig. 36      *Macromolecules* 1992, **25**, 4445. S. Hirotsu.
- Fig. 37      *Macromolecules* 1992, **25**, 4445. S. Hirotsu.
- Fig. 38      Fotografías en las que se puede observar el estado en el que se obtienen los hidrogeles de h-PVI polimerizados en moldes de diámetro interior de 2 mm de los materiales de PTFE (A) y PVC (B).
- Fig. 39      Fotografía en la que se puede observar el efecto de expansión longitudinal que sufre el h-PVI polimerizado en un molde de PTFE de diámetro 2/4.
- Fig. 40      Fotografía en la que se puede observar el efecto de expansión longitudinal que sufre el h-PVI polimerizado en un molde de PTFE de diámetro 4/6.
- Fig. 41      Variación del diámetro de los geles en el estado de referencia y de máximo hinchamiento. Hidrogeles polimerizados en los moldes de 6 mm ▲, de 4mm ■, y de 2 mm ♦ de diámetro interno.
- Fig. 42      Variación del diámetro de los geles en el estado de xerogel.
- Fig. 43      Grado de hinchamiento obtenidas para el h-PVI polimerizados en los moldes de diferentes materiales y diferentes diámetros internos.

- Fig. 44 Grado de hinchamiento lineal,  $\alpha = D_h/D_o$ , obtenido para el h-PVI polimerizados en los moldes de diferentes materiales y diferentes diámetros internos.
- Fig. 45 Evolución de la fracción de volumen de polímero en el estado de referencia con la variación de diámetros.
- Fig. 46 Densidad de nudos de los hidrogeles de PVI usando las fracciones en volumen calculas experimentalmente de las masas de los estados relajado, máximo hinchamiento y xerogel.
- Fig. 47 Fotografías de muestras polimerizadas en moldes de diámetro 2 mm para determinación de las dimensiones.
- Fig. 48 Fotografías de muestras polimerizadas en moldes de diámetro 4 mm para determinación de las dimensiones.
- Fig. 49 Esquema de la modificación de una muestra de PVI polimerizada en vidrio acido cuando pasa de un estado de referencia al estado de máximo hinchamiento después al estado de xerogel.
- Fig. 50 Esquema de la modificación de una muestra de PVI polimerizada en teflón cuando pasa de un estado de referencia al estado de máximo hinchamiento después al estado de xerogel.
- Fig. 51 Esquema de la modificación de un tubo con un comportamiento isotrópico.
- Fig. 52 Esquema de la desviación que se encuentra en un hinchamiento de un hidrogel polimerizado en molde de PVC (4/6) mostrando el comportamiento anisotrópico.
- Fig. 53 Gráfico mostrando la razón entre la dilatación transversal respecto a la dilatación longitudinal de los hidrogeles de PVI obtenidos en los moldes cilíndricos de diferentes materiales y diferente diámetro interno (2, 4, 6 mm).
- Fig. 54 Fotografías de de la misma muestra de h-PVI en estado hidratado y en estado seco, polimerizada en moldes de nylon de 2 mm de diámetro interior.
- Fig. 55 Fotografías de la misma muestra de h-PVI en estado hidratado y en estado seco, polimerizada en moldes de nylon de 6 mm de diámetro interior.
- Fig. 56 Ángulo de contacto de un líquido con una superficie sólida plana.
- Fig. 57 Esquemas de la sección transversal de las superficies idealizadas para diversas rugosidades. Modificado de Johnson y Dettre [Johnson 1964].

- Fig. 58 Montaje para mejorar la eliminación del oxígeno en los moldes empleados en la polimerización del PVI.
- Fig. 59 Fotografía del sistema de llenado de los tubos indicando las posiciones de las agujas usadas.
- Fig. 60 Variación y comparación del diámetro de los geles en el estado de xerogel. Los valores con el sistema mejorado de llenado de los moldes para eliminar totalmente el oxígeno son los marcados con \*.
- Fig. 61 Variación del diámetro de los geles en el estado de referencia y de máximo hinchamiento. Los valores con el sistema mejorado de llenado de los moldes para eliminar totalmente el oxígeno son los marcados con \*.
- Fig. 62 Variación del rendimiento de los geles. Los valores con el sistema mejorado de llenado de los moldes para eliminar totalmente el oxígeno son los marcados con \*.
- Fig. 63 Variación del grado de hinchamiento en un gel de PAMPS Polimerizado entre una pared lisa de teflón ( $x = 0$  mm) y otra de vidrio ( $x = 16$ ) separadas entre ellas 16 mm. Modificado de Osada y col [Osada 2001b].
- Fig. 64 Variación del máximo hinchamiento obtenido en los geles.
- Fig. 65 Variación de la densidad de nudos en los geles.
- Fig. 66 Esquema en el que se puede apreciar las situaciones que se encuentran en la polimerización del PVI para la evaluación de la deformación elástica.
- Fig. 67 Variación del término entre corchetes de la deformación elástica,  $v_2$  fracción en volumen de polímero en el estado de máximo hinchamiento dependiendo del valor que tiene la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia  $v_{2r}$ . La zona sombreada son los posibles valores que se pueden obtener ya que  $v_{2r} \geq v_{2h}$ . El valor mínimo se obtiene cuando  $v_{2r} = v_{2h}$  y el máximo cuando  $v_{2r} = 1$ .
- Fig. 68 Variación de la fracción de volumen de polímero en el estado de máximo hinchamiento y en el estado de referencia obtenidos en los geles de h-PVI.
- Fig. 69 Sonda modelo HI 762BL, marca HANNA instruments, utilizada para medir la temperatura interior de los tubos utilizados como moldes.
- Fig. 70 Grafico de la velocidad de transmisión de calor en los moldes hasta la temperatura de polimerización.

- Fig. 71 Tubos de ensayo que contienen los trozos de los moldes sometidos a un ciclo de polimerización en una mezcla acuosa de EIM al 40%.
- Fig. 72 Variación del peso de los trozos de los moldes empleados en la polimerización cuando se someten a una mezcla acuosa de EIM al 40% durante 24 horas a 70°C + 24 horas a 40°C, el punto indica el momento en el que se extrae el material de la mezcla.
- Fig. 73 Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN del EIM que ha estado en contacto con los materiales de los moldes utilizados en la polimerización de los hidrogeles de PVI.
- Fig. 74 Comparación del cambio de color que sufre un tubo de PVC empleado como molde, antes (marcados con flechas) y después de la polimerización del PVI.
- Fig. 75 Fotografía de un corte transversal de un tubo de PVC en el que se ve la influencia que ejerce la mezcla de EIM al 40% en un tubo de PVC cuando se somete a un ciclo de polimerización.
- Fig. 76 Previsión del efecto del molde en el grado de polimerización.
- Fig. 77 Cromatogramas del PVI lineal polimerizado en moldes 2mm de diámetro interior y de diferentes materiales VA, nylon y PTFE
- Fig. 78 Espectros de  $^1\text{RMN}$  de soluciones en  $\text{D}_2\text{O}$  de los polímeros sintetizados en los moldes de diferentes materiales (a partir de la concentración de monómero 40 g/100 ml).
- Fig. 79 Extrapolaciones de Huggins y Kraemer para el l-PVI polimerizado en moldes de vidrio ácido a concentración total de monómeros 30, 40 y 50 g/L (30-VA, 40-VA y 50-VA respectivamente) a 30°C.
- Fig. 80 Extrapolaciones de Huggins y Kraemer para el l-PVI polimerizado en moldes de nylon a concentración total de monómeros 30, 40 y 50 g/L (30-N, 40-N y 50-N respectivamente) a 30°C.
- Fig. 81 Extrapolaciones de Huggins y Kraemer para el l-PVI polimerizado en moldes de PTFE a concentración total de monómeros 30, 40 y 50 g/L (30-T, 40-T y 50-T respectivamente) a 30°C.
- Fig. 82 Cromatogramas de exclusión tamaño de los polímeros lineales sintetizados en los moldes de nylon de 2 mm de diámetro interior, a diferentes concentraciones de monómero de partida.
- Fig. 83 Cromatogramas de exclusión tamaño de los polímeros lineales sintetizados en los moldes de vidrio ácido de 2 mm de diámetro interior, a diferentes concentraciones de monómero de partida.

- Fig. 84 Cromatogramas de exclusión tamaño de los polímeros lineales sintetizados en los moldes de PTFE de 2 mm de diámetro interior, a diferentes concentraciones de monómero de partida.
- Fig. 85 Derivada de los cromatogramas de los polímeros lineales sintetizados en los moldes de vidrio ácido, nylon y PTFE de 2 mm de diámetro interior, a diferentes concentraciones de monómero de partida.
- Fig. 86 Reacción de protonación de hidrogeles de Poli(N-vinilimidazol) modificado de Piérola [2004].
- Fig. 87 Esquema de la adición degradativa propuesto por Bamford y Schofield.
- Fig. 88 Cromatograma de exclusión tamaño del polímero lineal sintetizados en el molde de vidrio ácido de 2 mm de diámetro interior, a 40g/L de concentraciones de monómero, con las especies de polímero claramente identificadas.
- Fig. 89 Curva de la ecuación viscosimétrica de los estándares de POE a 30°C y en el disolvente utilizado por Long y col. [2012].
- Fig. 90 Esquema del estudio microscópico de h-PVI.
- Fig. 91 Comparación de la superficie transversal de los tubos de h-PVI<sub>r</sub> polimerizados en tubos de 4mm de diámetro interior. MO aumento de 50x.
- Fig. 92 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio ácido de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 93 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio básico de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 94 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio silanizado de 4mm de diámetro interior, a 200 aumentos.
- Fig. 95 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio silanizado de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 96 Artefactos observados en los cortes de las muestras de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en vidrio silanizado de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 97 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en nylon de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 98 Comparación panorámica de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en moldes de nylon de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 99 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en Teflón de 4mm de diámetro interior

- Fig. 100 Detalle de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en Teflón de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 101 Detalles de la superficie de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en PVC de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 102 Fotografía panorámicas de h-PVI<sub>r</sub> de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 103 Detalles del interior de las muestras de h-PVI<sub>r</sub> polimerizadas en tubos de 4mm de diámetro interior
- Fig. 104 Detalles del interior de las muestras de h-PVI<sub>r</sub>, polimerizadas en tubos de 4mm de diámetro interior, a 630 aumentos.
- Fig. 105 Detalles del exterior de las muestras de h-PVI<sub>h</sub>, polimerizadas en tubos de 4mm de diámetro interior, a 200 aumentos en microscopia óptica.
- Fig. 106 Detalles del exterior de las muestras de h-PVI<sub>h</sub> polimerizadas en tubos de 4mm de diámetro interior, a 200 aumentos en microscopia de fluorescencia.
- Fig. 107 Fotografías panorámicas de las muestras de h-PVI<sub>OL</sub>, SEM con 19 aumentos la barra corresponde a 1 mm, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 108 Fotografías de la zona exterior de las muestras de h-PVI<sub>OL</sub>, la barra corresponde a 20 μm, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 109 Fotografías de la zona exterior de las muestras de h-PVI<sub>OL</sub>, la barra corresponde a 100 μm, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 110 Fotografías de la zona exterior de las muestras de h-PVI<sub>OL</sub>, la barra corresponde a 100 μm, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 111 Fotografías detalle de la zona exterior de las muestras de h-PVI<sub>OL</sub>, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 112 Fotografías de la zona interior de las muestras de h-PVI<sub>OL</sub>, la barra corresponde a 100 μm, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 113 Fotografías de la zona interior de las muestras de h-PVI<sub>OL</sub>, la barra corresponde a 100 μm, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.
- Fig. 114 Fotografías detalle de la zona interior del h-PVI<sub>OL</sub>, muestras polimerizadas en los tubos de 4mm de diámetro interior.

- Fig. 115 Delimitación del efecto borde VB (MO-50x).
- Fig. 116 Representación de un poro.
- Fig. 117 Comparación de los porcentajes de porosidad en el centro de la muestra.
- Fig. 118 Fotografías (MO 200x) comparativas de la zona exterior del los h-PVI<sub>r</sub> polimerizados en moldes de vidrio.
- Fig. 119 Fotografías (MO 200x) comparativas de la zona interior del los h-PVI<sub>r</sub> polimerizados en moldes de vidrio.
- Fig. 120 Modificación de la porosidad en la zona del borde de la muestra.
- Fig. 121 Fotografías comparativas del efecto del borde de los hidrogeles.
- Fig. 122 Elipse equivalente de un poro.
- Fig. 123 Cortes transversales de los hidrogeles de PVI polimerizados en los tubos de vidrio de 2 mm de diámetro interior. Imágenes de microscopia óptica a 50 aumentos. Barra de 1000 μm.
- Fig. 124 Imágenes de microscopia de fluorescencia a 100 aumentos, del hidrogel de PVI<sub>h</sub> polimerizados en los tubos de PTFE de 2 mm de diámetro interior.
- Fig. 125 Fotografía de h-PVI<sub>h</sub> polimerizado en molde de Teflón (MO-50x).
- Fig. 126 Fotografía de la zona exterior de h-PVI polimerizado en molde de teflón. MF Aumento 100x.
- Fig. 127 Situación de la muestra de PVI en la placa Petri para su observación en el microscopio confocal invertido
- Fig. 128 Mediciones de la amplitud en muestra de h-PVI<sub>r</sub> polimerizado en molde de Teflón (MC-20x)
- Fig. 129 Espectro obtenido en la muestra de PVI polimerizada en molde de PTFE (4/6) analizando las frecuencias de las zonas señaladas en la Fig. 128
- Fig. 130 Espectro obtenido en la muestra de PVI polimerizada en molde de vidrio acido (4/6) analizando las frecuencias de zonas similares a las señaladas en la Fig. 128

### 10.3 LISTA DE TABLAS.

Tabla 1	Propiedades típicas de los moldes utilizados.
Tabla 2	Cantidades pesadas para las síntesis de los hidrogeles. *Esta síntesis lleva 1,00 mL de solución acuosa de VP y 11,33 mL de H <sub>2</sub> O. **Volumen total de monómeros + volumen de H <sub>2</sub> O. ***Gramos de monómeros por 100 mL de disolución. §% de bisacrilamida del total de monómeros. &Concentración molar de iniciador.
Tabla 3	Constantes de calibrado de los viscosímetros Schott Ubbelohde (DIN) utilizados en las medidas. * $\eta\rho=At-B/t$ .
Tabla 4	Valores de los distintos diámetros (mm) de los hidrogeles medidos por calibre.
Tabla 5	Variación del diámetro después de la polimerización
Tabla 6	Valores del diámetro del hidrogel polimerizado en los moldes de diámetro interior de 4 mm en su estado de máximo hinchamiento obtenidos mediante tratamiento fotográfico.
Tabla 7	Valores del Diámetro del hidrogel en su estado seco obtenidos mediante tratamiento fotográfico.
Tabla 8	Valores del Diámetro del hidrogel (4/6) en su estado liofilizado medido por calibre D <sub>OL</sub> y por tratamiento de imágenes D <sub>OLF</sub> .
Tabla 9	Medidas del diámetro, obtenidas mediante tratamiento de imágenes, de las muestras liofilizadas y preparadas para su medida en SEM del h-PVI (4/6).
Tabla 10	Valores de densidad del hidrogel.
Tabla 11	Datos del grado de hinchamiento de las muestras.
Tabla 12	Datos de la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia en los moldes 4/6, obtenida a partir de medidas de masas.
Tabla 13	Datos de la fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento en los moldes 4/6, obtenida a partir de medidas de masas.
Tabla 14	Densidad efectiva de nudos calculada mediante la ecuación modificada por Peppas y Merrill de los h-PVI (4/6). Obtenida a partir de medidas de masas.
Tabla 15	Cálculo de $v_{2rd}$ , fracción en volumen de polímero en el estado de referencia a partir de medidas de diámetros de los h-PVI (4/6).

Tabla 16	Cálculo de $v_{2hd}$ , fracción en volumen de polímero en el estado de máximo hinchamiento, a partir de medidas de diámetros de los h-PVI (4/6).
Tabla 17	Cálculo de densidad de nudos $v_{ed}$ , según ecuación de Peppas y Merrill, a partir de medidas de diámetros de los h-PVI (4/6).
Tabla 18	Valores de la densidad efectiva de nudos, usando la ecuación de Flory-Rehner de los h-PVI (4/6). Obtenida a partir de masas
Tabla 19	Peso molecular entre nudos utilizando tanto la ecuación de Flory-Rehner y la de Peppas y Merrill 1: calculado a partir de masas, 2: calculado a partir de diámetros.
Tabla 20.	Rendimiento de la reacción de polimerización en los moldes 4/6.
Tabla 21	Valores de $T_g$ según la zona del hidrogel entrecruzado de PVI polimerizados en moldes de distintos materiales y 4 mm de diámetro interno.
Tabla 22	Comparación de la densidad efectiva de nudos, calculada a partir de la $T_g$ (Gibbs-DiMarzio) con los obtenidos por la ecuación de Peppas y Merrill 1: calculado a partir de masas, 2: calculado a partir de diámetros.
Tabla 23	Variación del diámetro de los hidrogeles en el estado de referencia respecto al diámetro interior del tubo usado como molde $\Delta Dr$ (%).
Tabla 24.	Datos del grado de hinchamiento de las muestras, los valores de las muestras se encuentran en la Tabla anexo 7.
Tabla 25.	Datos de la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia.
Tabla 26.	Datos de la fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento obtenida a partir de medidas de masas.
Tabla 27.	Densidad efectiva de nudos calculada mediante la ecuación modificada por Peppas y Merrill. Obtenida a partir de medidas de masas.
Tabla 28	Valores obtenidos de la dilatación transversal y longitudinal de los hidrogeles de PVI polimerizados en diferentes tubos de diferentes materiales y diámetros internos (2, 4, 6 mm).
Tabla 29.	Datos obtenidos de la razón entre la dilatación transversal respecto a la dilatación longitudinal de los hidrogeles de PVI obtenidos en los moldes cilíndricos de diferentes materiales y diferente diámetro interno (2, 4, 6 mm).

## TABLAS.

---

Tabla 30.	Tiempos que tarda el interior de los distintos materiales en alcanzar la temperatura de 70 °C.
Tabla 31.	Temperaturas de transición vítrea de los polímeros sintetizados en los moldes de diferentes materiales.
Tabla 32.	Tacticidad de los polímeros sintetizados en los moldes de diferentes materiales (a partir de la concentración de monómero 40 g/100 ml), determina a partir de la señal del protón del metino en espectros de <sup>1</sup> RMN de soluciones de l-PVI en D <sub>2</sub> O.
Tabla 33.	Viscosidades de los polímeros sintetizados en los moldes de diferentes materiales.
Tabla 34	Valores de viscosidad intrínseca y tiempos de retención cromatográficos para los estándares de POE a 30°C y en el disolvente utilizado por Long y col. [Long 2012], condiciones explicados en el texto.
Tabla 35	Datos del efecto borde en h-PVI <sub>r</sub> .
Tabla 36	Datos del efecto borde en h-PVI <sub>OL</sub> .
Tabla 37	Radio de las muestras de h-PVI <sub>r</sub> polimerizadas en los moldes (4/6).
Tabla 38	Porcentaje de porosidad en el h-PVI <sub>r</sub> , en la distancia que marca efecto del borde, y en el interior de la muestra.
Tabla 39	Comparación del diámetro de Feret en la zona interior de los hidrogeles en estado de referencia.
Tabla 40	Medidas de la elipse equivalente que forman los poros en el interior del hidrogel.
Tabla 41	Porcentaje remanente de la zona interior incluido en la zona exterior.
Tabla 42	Amplitudes obtenidas con el microscopio confocal en muestra de PTFE (2/4).
Tabla 43	Amplitudes obtenidas con el microscopio confocal en muestra de h-PVI <sub>r</sub> polimerizada en molde de VA (4/6).

## 10.4 LISTA DE TABLAS DE DATOS.

Tabla anexo 1	Valores del Diámetro (mm) de los hidrogeles en estado de referencia medidos por calibre.
Tabla anexo 2	Valores del Diámetro (mm) de los hidrogeles en su estado de máximo hinchamiento medidos por calibre.
Tabla anexo 3	Valores del Diámetro (mm) de los hidrogeles en estado seco medidos por calibre.
Tabla anexo 4	Valores de la masa de los hidrogeles en estado de referencia.
Tabla anexo 5	Valores de la masa de los hidrogeles en su estado de máximo hinchamiento.
Tabla anexo 6	Valores de las masas de los hidrogeles en su estado seco.
Tabla anexo 7	Datos del grado de hinchamiento de las muestras.
Tabla anexo 8	Datos de la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia, obtenidos a partir de medidas de masas.
Tabla anexo 9	Datos de la fracción en volumen de polímero en el estado de máximo hinchamiento, obtenidos a partir de medidas de masas.
Tabla anexo 10	Rendimiento de la reacción de polimerización.
Tabla anexo 11	Densidad efectiva de nudos a partir de masas utilizando la ecuación de Peppas-Merrill.
Tabla anexo 12	Densidad efectiva de nudos a partir de diámetros utilizando la ecuación de Peppas-Merrill.
Tabla anexo 13	Cálculo de $v_{2rd}$ , fracción en volumen de polímero en el estado de referencia a partir de medidas de diámetros de los h-PVI.
Tabla anexo 14	Cálculo de $v_{2hd}$ , fracción en volumen de polímero en el estado de máximo hinchamiento a partir de medidas de diámetros de los h-PVI.
Tabla anexo 15	Dilatación longitudinal de las muestras.
Tabla anexo 16	Dilatación transversal de las muestras.



---

## **11 BIBLIOGRAFÍA.**

## **BIBLIOGRAFÍA.**

---

- Afora Información técnica de la casa Afora S.A.  
([http://www.scilabware.com/internet/Download.nsf/directdownload/TALN5NVDRJ/\\$file/Technical%20information\\_glassware.pdf](http://www.scilabware.com/internet/Download.nsf/directdownload/TALN5NVDRJ/$file/Technical%20information_glassware.pdf))
- Aldrich Aldrich Polymer Products  
([https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General Information/thermal transitions of homopolymers.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General%20Information/thermal_transitions_of_homopolymers.pdf)) revisada en octubre 2015
- Arnold 1996 T. Englander, D. Wiegel, L. Naji, K. Arnold. Dehydration of Glass Surfaces Studied by Contact Angle Measurements. *J. Colloid Interface Sci.* 1996, **179**, 635
- Bamford 1981 C. H. Bamford, E. Shofield. Degradative Addition to Monomer in the Polymerization of 1-Vinylimidazole. *Polymer* 1981, **22**, 1227
- Barboiu 1995 V. Barboiu, E. Streba, M.N. Holerca, C. Luca. Reactions on Polymers with Amine Groups. 2. Reactions of Poly(N-vinylimidazole) and its Model Compound with Unsaturated Carboxylic Acids. *J. Macromol. Sci. Chem.* 1995, **A32**, 1385
- Barnes 1945 C. E. Barnes. Mechanism of Vinyl Polymerization. I. Role of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 1945, **67**, 217
- Bender 1960 M. L. Bender. Mechanisms of Catalysis of Nucleophilic Reactions of Carboxylic Acid Derivatives. *Chem. Rev.*, 1960, 60, 53
- Benoit 1967 Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit. A universal calibration for gel permeation chromatography. *J. Polym. Sci. Part C: Pol. Lett.* 1967, **5**, 753
- Bogue 1922a R. H. Bogue. The Swelling and Gelation of Gelatin. *J. Ind. Eng. Chem.*, 1922, **14**, 32
- Bogue 1922b R. H. Bogue. The structure of elastic gels. *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 343
- Bowman 2006 A. K. O'Brien, C. N Bowman. Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure. *Macromolecules* 2006, **39**, 2501
- Brandrup 1999 J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke. *Polymer Handbook*. 4th ed. Wiley-Interscience 1999.
- Candau 2004 T. Narita, A. Knaebel, J.-P. Munch, M. Zrínyi, S. J- Candau. Microrheology of Chemically Crosslinked Polymer Gels by Diffusing-Wave Spectroscopy. *Macromol. Symp.* 2004, **207**, 17

## BIBLIOGRAFÍA.

---

- Carslaw 1959 H. S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*, Second Ed. Oxford Univ. Press, London, 1959
- Cassie 1944 A. B. D. Cassie, S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944).
- Challa 1990 H. T. Van de Grampel, Y. Y. Tan, G. Challa. Template Polymerization of N-Vinylimidazole along Poly(Methacrylic Acid) in Water. 1. Influence of Template Concentration. *Macromolecules* 1990, **23**, 5209
- Challa 1991a H.T. Van de Grampel, Y.Y. Tan, G. Challa. Template polymerization of N-vinylimidazole along poly(methacrylic acid) in water. 2. Kinetics of the template polymerization. *Macromolecules*, 1991, **24**, 3767
- Challa 1991b H. T. Van de Grampel, Y. Y. Tan, G. Challa. Template Polymerization of N-Vinylimidazole along Poly(Methacrylic Acid) in Water. 3. Molecular Weights of the formed Polymers. *Macromolecules* 1991, **24**, 3773
- Challa 1992a H. T. Van de Grampel, Y. Y. Tan, G. Challa. Template Polymerization of N-Vinylimidazole along Poly(Methacrylic Acid) in Water. 4. Complex-formation between PVIM and PMAA. *Macromolecules* 1992, **25**, 1041
- Challa 1992b H. T. Van de Grampel, G. Tuin, Y. Y. Tan, G. Challa. Template Polymerization of N-Vinylimidazole along Poly(Methacrylic Acid) in Water. 5. Influence of Template Tacticity. *Macromolecules* 1992, **25**, 1049
- Challa 1992c H. T. Van de Grampel, A. G. M. Santing, Y. Y. Tan, G. Challa. Template Polymerization of N-Vinylimidazole along Poly(Methacrylic Acid) in Water. 6. Cross-linked PMAA as Template. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 1992, **30**, 787
- Challa 1994 Y. Kurimura, T. Abe, Y. Usui, E. Tsuchida, H. Nishide, G. Challa. Characteristic behaviour of the complexation of copper(II) with polymer-bound vinylimidazole ligands. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, **90**, 3563
- Chandas 1993 M. Chandas y S. K. Roy. *Plastics Technology Handbook* (2nd Ed). Marcel 1993.
- Chapiro 1988 A. Chapiro et Z. Mankowski. Polymérisation du vinylimidazole en masse et en solution. *Eur. Polym. J.*, 1988, **24**, 1019
- Dean 1999 J.A. Dean. *Lange's Handbook of Chemistry* 5th. Ed. McGraw-Hill 1999

- Delibaş 2005 C. Soykan, R. Coşkun, A. Delibaş. Microbial Screening of Copolymers of N-Vinylimidazole with Phenacyl Methacrylate: Synthesis and Monomer Reactivity Ratios. *J. Macromol. Sci. Pure*, 2005, **42**, 1603
- Detering 1992 M. J. Detering, F. A. Sanner, K. B. Fussnegger. Removal of heavy metal ions from wine and wine-like beverages. *United States Patent Number*: 5,094,867. Mar. 10, 1992
- DiBenedetto 1987 A. T. DiBenedetto. Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1987, **25**, 1949.
- DiMarzio 1964 DiMarzio, E. A. On the Second-Order Transition of a Rubber. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1964, **68A**, 611
- Du Prez 2004 J. M.D. Heijl, F. E. Du Prez. Fast, Multi-responsive Microgels based on Photo-crosslinkable Poly(2-dimethylamino)ethyl methacrylate). *Polymer*, 2004, **45**, 6771
- Ebdon 1984 B. B. Dambatta, J. R. Ebdon, T. N. Huckerby. Unusual Influences of Temperature and Medium on the Tacticity of radically polymerised Poly(N-vinyl imidazole). *Eur. Polym. J.* 1984, **20**, 645
- Fernández 1985 J. M. Fernández Navarro. *El vidrio: constitución, fabricación, propiedades*. CSIC, Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid 1985.
- Fischer 1917 M. H. Fischer, M. O. Hooker, M. Benzinger, W.D. Coffman. On the swelling and “solution” of protein in polybasic acids and their salts. *Science*, 1917; **46**, 189
- Fischer 1918a M. H. Fischer, M. O. Hooker. On the swelling of gelatin in polybasic acids and their salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 1918; **40**, 272
- Fischer 1918b M. H. Fischer, M. Benzinger. On the swelling of fibrin in polybasic acids and their salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 1918; **40**, 292
- Fischer 1918c M. H. Fischer, W. D. Coffman. On the liquefaction or “solution” of gelatin in polybasic acids and their salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 303
- Flory 1937 P. J. Flory. The Mechanism of Vinyl Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 241
- Flory 1942 P. J. Flory. Thermodynamics of high-polymer solutions. *J Chem Phys*, 1942, **10**, 51

## BIBLIOGRAFÍA.

---

- Flory 1943 P. J. Flory and J. Rehner. Statistical Mechanics of CrossLinked Polymer Networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.* 1943, **11**, 521
- Flory 1944 P. J. Flory. Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber. *Chem. Rev.* 1944, **35**, 51.
- Flory 1950 P. J. Flory. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**,108.
- Flory 1953 P. J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell university Press; Ithaca, NY, 1953.
- Flory 1961 P. J. Flory. Thermodynamic relations for high elastic materials. *Trans. Faraday Soc.* 1961, **57**, 829
- Fox 1955 T. G. Fox and S. Loshaek. Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. *J. Polymer Sci.*, 1955, **15**, 371
- Frenkel 1940 J. Frenkel. A Theory of Elasticity, Viscosity and Swelling in Polymeric Rubber-Like Substances. *Rubber Chem. Tech.* 1940, **13**, 264.
- Gargallo 2010 K. Anver Basha, D. S. Franklin, R. Balamurugan, R. Kannan, L. Alegría, A. Leiva, L. Gargallo, D. Radić. Comparative Study of Thermal Degradation of N-vinylimidazole/Phenoxy- and Methoxyethylmethacrylate Copolymers. *Int. J. Polym. Mater.*, 2010, **59**, 510
- Gescheidt 2015 R. Geier, C. Wappl, H. Freiszmuth, C. Slugovc and G. Gescheidt. Thermal effects in polymerisations - a live view differentiating between bulk effects, thermal diffusion, and oxygen inhibition. *Polym. Chem.*, 2015,**6**, 2488
- Gierenz 2001 G. Gierenz, W. Karmann. *Adhesives and adhesive tapes*. Wiley-CVH, 2001
- Goh 1999 X. Luo, S. H. Goh, S. Y. Lee. Miscibility and interpolymer complexation of poly(1-vinylimidazole) with hydroxyl- and carboxyl-containing polymers. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 399
- Goodman 1952 F. R. N. Gurd and D. S. Goodman. Preparation and Properties of Serum and Plasma Proteins. XXXII. The Interaction of Human Serum Albumin with Zinc Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 670
- Gregor 1960a D. H. Gold, H. P. Gregor. Metal-polyelectrolyte complexes. VII. The poly-N-vinylimidazole silver (I) complex and the imidazole-silver (I) complex. *J. Phys. Chem.* 1960, **64**, 1461

- Gregor 1960b D. H. Gold, H. P. Gregor. Metal-polyelectrolyte complexes. VIII. The poly-N-vinylimidazole-copper(II) complex. *J. Phys. Chem.* 1960, **64**, 1464.
- Gregor 1965 K. J. Liu, H. P. Gregor. Metal-Polyelectrolyte Complexes. X. Poly-N-vinylimidazole Complexes with Zinc(II) and with Copper(II) and Nitrilotriacetic Acid. *J. Phys. Chem.* 1965, **69**, 1252.
- Gupta 2003 I. Roy, M. N. Gupta. Smart Polymeric Materials: Emerging Biochemical Applications. *Chemistry & Biology*, 2003, **10**, 1161
- Gupta 2007 B. Gupta, N. Anjum, S. K. H. Gulrez, H. Singh. Development of Antimicrobial Polypropylene Sutures by Graft Copolymerization. II. Evaluation of Physical Properties, Drug Release, and Antimicrobial Activity. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **103**, 3534
- Gurd 1954 J. T. Edsall, G. Felsenfeld, D. S. Goodman, F. R. N. Gurd. The Association of Imidazole with the Ions of Zinc and Cupric Copper. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3054
- Güven 1999 N. Pekel, O. Güven. Investigation of complex formation between poly(N-vinyl imidazole) and various metal ions using the molar ratio method. *Colloid. Polym. Sci.*, 1999, **277**, 570
- Güven 2004 N. Pekel, Z.M.O. Rzaev, O. Güven. Synthesis and Characterization of Poly(N-vinylimidazole-co-acrylonitrile) and Determination of Monomer Reactivity Ratios. *Macromol. Chem. Phys.* 2004, **205**, 1088
- Hacioglu 1997 C. Göksel, B. Hacioglu, U. Akbulut. Spontaneous Copolymerization of Maleic Anhydride and N-Vinylimidazole in 1,4-Dioxane. I. Charge Transfer Complexation and Kinetics of the Copolymerization. *J. Polym. Sci. Part A. Pol. Chem.* 1997, **35**, 3735
- Harper 2000 C. A. Harper. *Modern plastics handbook*. Ed. McGraw-Hill 2000.
- Haven 1955 F. S. Arimoto, A. C. Haven. Derivatives of Dicyclopentadienyliron. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6295
- Hennink 2012 T. Vermonden, R. Censi, W.E. Hennink. Hydrogels for Protein Delivery. *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2853
- Hilt 2009 D. Biswal, J. Z. Hilt. Analysis of Oxygen Inhibition in Photopolymerizations of Hydrogel Micropatterns Using FTIR Imaging. *Macromolecules* 2009, **42**, 973

## BIBLIOGRAFÍA.

---

- Hirotsu 1992 S. Hirotsu. Shape-Dependent Swelling and First-Order Phase Transition in Polymer Gels with an Ionized Network. *Macromolecules* **1992**, 25, 4445
- Hoffman 1997 A.S. Hoffman. 1997. *Intelligent polymers*. In Controlled Drug Delivery. K. Park, Ed. ACS Publications, ACS, Washington D.C.
- Horta 1994 A. Horta. *Macromoleculas*. UNED, Madrid, 1994
- Horta 2001 A. Horta, C. Sánchez, A. Pérez, I.F. Piérola. *Los plásticos más usados*. UNED, Madrid, 2001
- Horta 2004 A. Horta. *Introducción a la termodinámica de polímeros*. UNED, Madrid, 2004
- Horta 2008 A. Horta, M. J. Molina, M. R. Gómez-Antón, I. F. Piérola. The pH inside a swollen polyelectrolyte gel. Poly(N-vinylimidazole) hydrogels. *J. Phys. Chem. B*. 2008, **112**, 10123
- Horta 2009a A. Horta, M. J. Molina, M. R. Gómez-Antón, I. F. Piérola. The pH inside a pH-sensitive gel swollen in aqueous salt solutions: poly(N-vinylimidazole). *Macromolecules* 2009, 42, 1285
- Horta 2009b A. Horta, I.F. Piérola. Poly(N-vinylimidazole) gels are insoluble buffers that neutralize acid solutions without dissolving. *J. Phys. Chem. B*. 2009, **113**, 4226
- Huggins 1941 M.L Huggins. Solutions of long-chain compounds. *J Chem Phys*. 1941, **9**, 440
- Huggins 1943 M.L Huggins. Thermodynamic properties of solutions of high polymers. The empirical constant in the activity equation. *Ann N Y Acad Sci*. 1943, **44**, 431
- Huglin 2000 S. Champ, W. Xue, M. B. Huglin. Thermal effects in the synthesis of thermoresponsive hydrogels of poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid). *Macromol. Mater. Eng*. 2000, **282**, 37
- Hutchinson 2013 S. Santanakrishnan, R. A. Hutchinson. Free-Radical Polymerization of 1-Vinylimidazole and Quaternized Vinylimidazole in Aqueous Solution. *Macromol. Chem. Phys*. 2013, **214**, 1140
- Igarzabal 2015 G.A. Primo, M.F. Garcia Manzano, M.R. Romero, C.I. Alvarez Igarzabal. Synthesis and characterization of hydrogels from 1-vinylimidazole. Highly resistant co-polymers with synergistic effect. *Materials Chemistry and Physics* 2015, **153**, 365

- ImageJ 1997 Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997-2008.
- Ishida 1986 F. P. Eng, H. Ishida. Corrosion protection on copper by new polymeric agents - polyvinylimidazoles. *J. Mater. Sci.* 1986, **21**, 1561
- Iván 2001 C. Fodor, G. Kali, B. Iván. Poly(N-vinylimidazole)-1-Poly(tetrahydrofuran) Amphiphilic Conetworks and Gels: Synthesis, Characterization, Thermal and Swelling Behavior. *Macromolecules*, 2011, **44**, 4496
- Jencks 1964 J.F. Kirsch, W.P. Jencks, Base Catalysis of Imidazole Catalysis of Ester Hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 833
- Johnson 1964 R. E. Johnson, and R. H. Dettre. Contact Angle Hysteresis. I. Study of an Idealized Rough Surface. en "Contact Angle, Wettability and Adhesion", F. Fowkes; *Adv. Chem., Amer. Chem. Soc.*, 1964, **43**, 112
- Katchalsky 1949 A. Katchalsky. Rapid swelling and deswelling of reversible gels of polymeric acids by ionization. *Cell. Mol. Life Sci.*, 1949, **5**, 319
- Katime 2004 I. A. Katime, O. Katime, D. Katime. *Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares*. Universidad de País Vasco. 2004
- Kato 2001 N. Kato, Y. Oohira, Y. Sakai, F. Takahashi. Acceleration of Deswelling for Poly(N-isopropylacrylamide) Gel prepared on the Hydrophobic Surface of the Matrix. *Colloid Surface A.*, 2001, **189**, 189
- Khaligh 2012 N.G. Khaligh. Poly(N-vinylimidazole) as a halogen-free and efficient catalyst for N-Boc protection of amines under solvent-free conditions. *RSC Adv.*, 2012, **2**, 12364
- Khaligh 2013a N.G. Khaligh. Poly(N-vinylimidazole) as an efficient catalyst for acetylation of alcohols, phenols, thiols and amines under solvent-free conditions. *RSC Adv.*, 2013, **3**, 99
- Khaligh 2013b N. G. Khaligh, T. Mihankhah. Aldol condensations of a variety of different aldehydes and ketones under ultrasonic irradiation using poly(N-vinylimidazole) as a new heterogeneous base catalyst under solvent-free conditions in a liquid-solid system. *Chin. J. Catal.*, 2013, **34**, 2167

## BIBLIOGRAFÍA.

---

- Khokhlov 2003 V.I. Lozinsky, I.A. Simenel, V.K. Kulakova, E.A. Kurskaya, T.A. Babushkina, T.P. Klimova, T.V. Burova, A.S. Dubovik, V.Y. Grinberg, I.Y. Galaev, B. Mattiasson, A.R. Khokhlov. Synthesis and Studies of N-Vinylcaprolactam/N-Vinylimidazole Copolymers that Exhibit the “Proteinlike” Behavior in Aqueous Media. *Macromolecules*, 2003, **36**, 7308.
- Khokhlov 2004 I.M. Okhapkin, L.M. Bronstein, E.E. Makhaeva, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, M.G. Sulman, A.R. Khokhlov. Thermosensitive Imidazole-Containing Polymers as Catalysts in Hydrolytic Decomposition of p-Nitrophenyl Acetate. *Macromolecules*, 2004, **37**, 7879.
- Khokhlov 2007 I.P. Beletskaya, E.A. Tarasenko, A.R. Khokhlov, V.S. Tyurin. Poly(N-vinylimidazole) as efficient and recyclable catalyst for the addition of thiols to michael acceptors in aqueous medium. *Russ. J. Org. Chem.*, 2007, **43**, 1733.
- Khokhlov 2010 I.P. Beletskaya, E.A. Tarasenko, A.R. Khokhlov, V S. Tyurin. Poly(N-vinylimidazole) as an efficient and recyclable catalyst of the aza-Michael reaction in water. *Russ. J. Org. Chem.* 2010, **46**, 461
- Knoben 2007 W. Knoben, N. A. M. Besseling and M. A. C. Stuart. Rheology of a reversible supramolecular polymer studied by comparison of the effects of temperature and chain stoppers. *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 024907
- Kolthoff 1948 F.A. Bovey and I.M. Kolthoff. Inhibition and Retardation of Vinyl Polymerization. *Chem. Rev.*, 1948, **42**, 491
- Kuhn 1936 W. Kuhn. Beziehungen zwischen Molekülgröße, statistischer Molekülgestalt und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe. *Colloid Polym. Sci.*, 1936, **76**, 258. *Kolloid Z.*, 1936, **76**, 258.
- Kurimura 1994 K. Seki, M. Isobe, K. Yanagita, T. Abe, Y. Kurimura, T. Kimijima. Novel Method for Determinations of the Successive Formation Constants for Complexation of Transition Metal Ions with Polymer Ligands. *J Phys Chem*, 1994, **98**, 1288
- LaMantia 1995 M. J. Molina, E. Morales, F. P. LaMantia, Characterization of Blends of Polyethylene/Polystyrene/Polyvinylimidazole. *Polym. Networks Blends* 1995, **5**, 141.
- Lanaster 1993 Proceedings of the First International Conference on Intelligent Materials, Technomic Publishing Co., Inc., Lanaster, PA, 1993, 273-278.

- Lide 2006 D. R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition. Taylor and Francis, Boca Raton, FL
- Lienhard 2003 J.H. Lienhard, J.H. Lienhard. *A heat transfer textbook*. 3rd Ed. Phlogiston Press, 2003
- Liska 2014 S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, and R. Liska. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 557
- Long 2010 E. B. Anderson, T. E. Long. Imidazole- and Imidazolium-containing Polymers for Biology and Material Science applications. *Polymer*, 2010, **51**, 2447
- Long 2011a M. D. Green, M. H. Allen, J. M. Dennis, D. Salas-de la Cruz, R. Gao, K. I. Winey, T. E. Long. Tailoring Macromolecular Architecture with Imidazole Functionality: A Perspective for Controlled Polymerization Processes. *Eur. Polym. J.* 2011, **47**, 486
- Long 2011b M. H. Allen, M. D. Green, H. K. Getaneh, K. M. Miller, T. E. Long. Tailoring Charge Density and Hydrogen Bonding of Imidazolium Copolymers for Efficient Gene Delivery. *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 2243
- Maeda 1998 H. Kawasaki, S. Sasaki, H. Maeda. Effects of the Gel Size on the Volume Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels: A Calorimetric Study. *Langmuir* 1998, **14**, 773
- Mark 1999 J.E. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, New York (1999)
- Mark 2006 J.E. Mark. *Physical Properties of Polymer Handbook*. 2nd Ed., Springer 2006.
- Mayo 1943 F. R. Mayo. Chain Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2324
- Merrill 1973 J. C. Bray and E. W. Merrill. Poly(vinyl alcohol) hydrogels. Formation by electron beam irradiation of aqueous solutions and subsequent crystallization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, **17**, 3779
- Miyajima 1998 T. Miyajima, H. Nishimura, H. Kodama, S. Ishiguro. On the complexation of Ag(I) and Cu(II) ions with poly(N-vinylimidazole). *React. Funct. Polym.* 1998, **38**, 183.
- Molina 2003 M. J. Molina Lorenzo, C. Sánchez Renamayor. *Los Plásticos Aplicados en Medicina*. Colección Aula Abierta. UNED, Madrid, 2003

## BIBLIOGRAFÍA.

---

- Morcillo 1986 J. Morcillo. *Temas básicos de química*, 2<sup>a</sup> ed. Ed. Alhambra, 1986.
- Müller-Buschbaum 2008 W. Wang, K. Troll, G. Kaune, E. Metwalli, M. Ruderer, K. Skrabania, A. Laschewsky, S. V. Roth, C. M. Papadakis, P. Müller-Buschbaum. Thin Films of Poly(N-isopropylacrylamide) End-Capped with n-Butyltrithiocarbonate. *Macromolecules* 2008, **41**, 3209
- Nielsen 1968 L. E. Nielsen. Crosslinking-Effect on Physical Properties of Polymers. MONSANTO RESEARCH CORPORATION, HPC 68-57, 1968. *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem*, 1969, **C3(1)**. 69
- Okano 2010 R Yoshida, T Okano. Stimuli-Responsive Hydrogels and Their Application to Functional Materials. En R.M. Ottenbrite et al. (eds.), *Biomedical Applications of Hydrogels Handbook*, © Springer Science, LLC 2010, pg 19
- Okay 2007 M.M. Ozmen, M.V. Dinu, E.S. Dragan, O. Okay. Preparation of Macroporous Acrylamide-based Hydrogels: Cryogelation under Isothermal Conditions. *J. Macromol. Sci. Pure*. 2007, **44**, 1195
- Oliveira 2007 R. da Silva, M. Ganzarolli de Oliveira. Effect of the cross-linking degree on the morphology of poly(NIPAAm-co-AAc) hydrogels. *Polymer* 2007, **48**, 4114
- Osada 1999 X. Zhang, J. Xu, K. Okawa, Y. Katsuyama, J. P. Gong, Y. Osada, K. Chen. In Situ Monitoring of Hydrogel Polymerization Using Speckle Interferometry. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 2888
- Osada 2000 Tetsuharu Narita, Aki Hirai, Jian Xu, Jian Ping Gong, and Yoshihito Osada. Substrate Effects of Gel Surfaces on Cell Adhesion and Disruption. *Biomacromolecules*, 2000, **1**, 162.
- Osada 2001a J. P. Gong, T. Kurokawa, T. Narita, G. Kagata, Y. Osada, G. Nishimura, M. Kinjo. Synthesis of Hydrogels with Extremely Low Surface Friction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5582.
- Osada 2001b A. Kii, J. Xu, J.P. Gong, Y. Osada, X. Zhang. Heterogeneous Polymerization of Hydrogels on Hydrophobic Substrate. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 4565.
- Osada 2001c J. P. Gong, A. Kii, J. Xu, Y. Hattori, Y. Osada. A Possible Mechanism for the Substrate Effect on Hydrogel Formation. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 4572.

- Osada 2001d T. Narita, A. Knaebel, J. P. Munch, S. J. Candau, J. P. Gong, Y. Osada. Microrheological Investigation of Substrate-Induced Gradient Structure in Hydrogels. *Macromolecules*, 2001, **34**, 572.
- Osada 2001e M. Peng, J. P. Gong, Y. Osada, X. Zhang, Q. Zheng. Real-time Laser Sheet Refraction to Monitor in Situ the Heterogeneity of Polymerization Process on Teflon Surface. *Macromolecules*, 2001, **34**, 7829.
- Osada 2002 T. Kurokawa, J. P. Gong, Y. Osada. Substrate Effect on Topographical, Elastic, and Frictional Properties of Hydrogels. *Macromolecules*. **2002**, 35, 8161
- Osada 2002a M. Peng, T. Kurokawa, J. P. Gong, Y. Osada, Q. Zheng. Effect of Surface Roughness of Hydrophobic Substrate on Heterogeneous Polymerization of Hydrogels. *J. Phys. Chem. B*. 2002, **106**, 3073
- Osada 2003 M. Peng, J. P. Gong, Y. Osada. Substrate Effect on the Formation of Hydrogels With Heterogeneous Network Structure. *Chem. Rec.* 2003, **3**, 40
- Park 1996 H. Park, K. Park. *Hydrogels in Bioapplications*. En *Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications*; Ottenbrite, R., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1996
- Patterson 1968 K. Dusek and D. Patterson. Transition in Swollen Polymer Networks Induced by Intramolecular Condensation. *J. Polym. Sci.* 1968, **6**, 1209.
- Pekel 2001 N. Pekel, N. Şahiner, O. Güven, Z.M.O. Rzaev. Synthesis and characterization of N-vinylimidazole-ethyl methacrylate copolymers and determination of monomer reactivity ratios. *Eur. Polym. J.*, 2001, **37**, 2443
- Pekel 2004 N. Pekel, M.O. Zakir, Z.M.O. Rzaev. Synthesis and Characterization of Poly(N-vinylimidazole-co-acrylonitrile) and Determination of Monomer Reactivity Ratios. *Macroml. Chem. Phys.* 2004, 205, 1088.
- Penczek 2008 S. Penczek, G. Moad. Glossary of terms related to kinetics, thermodynamics, and mechanisms of polymerization. *Pure Appl. Chem.*, 2008, **80**, 2163
- Peppas 1976 N.A. Peppas, E.W. Merrill. Poly(vinyl Alcohol) Hydrogels: Reinforcement of Radiation-Crosslinked Networks by Crystallization. *J Polym Sci Polym Chem.* 1976, **14**, 441

## BIBLIOGRAFÍA.

---

- Peppas 1986 N.A. Peppas. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*. CRC Press, Boca Raton, FL., 1986.
- Peppas 2002 J. Zhang, N. A. Peppas. Morphology of poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropyl acrylamide) interpenetrating polymeric networks. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn*, 2002, **13**, 511
- Petrak 1978 K. L. Petrak. Reactivity of some vinylimidazoles towards other vinyl monomers in radical copolymerization. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1978, **16**, 393
- Pierola 1995 M. R. Gómez-Antón, M. J. Molina, E. Morales, I. F. Piérola. Hydrogels of heterocyclic polymer, method of obtaining them, and their use as insoluble pH-regulating pellets. Universidad a Distancia (UNED). United States Patent Number: 5,393,853. (1995). *Chem. Abstr.* 1999, **52**, 386754 r
- Pierola 1998 B.L. Rivas, H.A. Maturana, M.J. Molina, M.R. Gómez-Antón, I.F. Piérola. Metal ion binding properties of poly(N-vinylimidazole) hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 1109
- Piérola 2000 M. J. Molina, I. F. Piérola, M. R. Gómez-Antón. Swelling properties of poly(N-vinylimidazole) hydrogels. *Int. J. Polym. Mater.* 2002, **51**, 477
- Pierola 2001a M.J. Molina, M.R. Gómez-Antón, B.L. Rivas, H.A. Maturana, I.F. Piérola. Removal of Hg(II) from acid aqueous solutions by poly(N-vinylimidazole) hydrogel. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **79**, 1467
- Piérola 2001b J. Valencia, I. F. Piérola. Equilibrium swelling properties of poly(N-vinylimidazole-co-sodium styrenesulfonate) hydrogels. *Eur. Polym. J.*, 2001, **37**, 2345
- Piérola 2002a J. Valencia, I. F. Piérola. Swelling kinetics of poly(N-vinylimidazole-co-sodium styrenesulfonate) hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 191
- Pierola 2002b M. J. Molina, M. R. Gómez-Antón, I. F. Piérola. pH dependence of the swelling capacity of poly(N-vinylimidazole) hydrogels. *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 2075
- Pierola 2002c M. J. Molina, M. R. Gómez-Antón, I. F. Piérola. Swelling properties of poly(N-vinylimidazole) hydrogels. *Int.J.Polym.Mater.*, 2002, **51**, 477
- Piérola 2004 M. J. Molina, M. R. Gómez-Antón, I. F. Piérola. Factors Driving the Protonation of Poly(N-vinylimidazole) Hydrogels. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2004, **42**, 2294

- Piérola 2006 I.E. Pacios, I.F. Piérola. Importance of postgel reactions in determining the polymer network structure and properties. Poly(N-vinylimidazole) hydrogels. *Macromolecules* 2006, **39**, 4120
- Piérola 2007a I.E. Pacios, M.J. Molina, M.R. Gómez-Antón, I.F. Piérola. Correlation of swelling and crosslinking density with the composition of the reacting mixture employed in radical crosslinking copolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **103**, 263
- Pierola 2007b M. J. Molina, M. R. Gómez-Antón, I. F. Piérola. Determination of the parameters controlling swelling of chemically crosslinked pH-sensitive poly(N-vinylimidazole) hydrogels. *J. Phys. Chem. B.*, 2007, **111**, 12066
- Piérola 2009a I.E. Pacios, I.F. Piérola. Discrimination of the roles of crosslinking density and morphology in the swelling behavior of crosslinked polymers: poly(Nvinylimidazole) hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **112**, 1579
- Pierola 2009b J. Valencia, J. Baselga, I.F. Piérola. Compression elastic modulus of neutral, ionic and amphoteric hydrogels based on N-vinylimidazole. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2009, **47**, 1078
- Pouchlý 1982 J. Biroš, T. Larina, J. Trekoval, J. Pouchlý. Dependence of the Glass transition Temperature of Poly(methyl methacrylates) on their Tacticity. *Colloid Polym. Sci.*, 1982, **260**, 27
- Prez 2004 J.M.D. Heijl, F.E. du Prez. Fast, multi-responsive microgels based on photo-crosslinkable poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate). *Polymer* 2004, **45**, 6771
- Procter 1914 H. R. Procter. The equilibrium of dilute hydrochloric acid and gelatin. *J. Chem. Soc., Trans.*, 1914, **105**, 313
- Procter 1916 H. R. Procter, J. A. Wilson. XXXV.- The acid-gelatin equilibrium. *J. Chem. Soc., Trans.*, 1916, **109**, 307
- Quattrochi 1992 O. Quattrochi, S. Abelaira, R. Laba. *Introducción a la HPLC: Aplicación y práctica*, 1ª ed.. Artes Gráficas Farro: Buenos Aires, 1992.
- RAE 2012 *Real Academia española. Diccionario de la lengua española en su 22ª edición Versión electrónica*
- Rajendran 2013 S. Loganathan, V. Rajendran. Ultrasound assisted polymerization of N-vinyl imidazole under phase-transfer catalysis condition - A kinetic study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, **20**, 308

## BIBLIOGRAFÍA.

---

- Rayleigh 1890a Lord Rayleigh. XXXIV. On the theory of surface forces. *Phil. Mag.*, 1890, **30**, 285
- Rayleigh 1890b Lord Rayleigh. LII. On the theory of surface forces. *Phil. Mag.*, 1890, **30**, 456
- Rhee 2012 M. G. Chunga, H. W. Kima, B. R. Kima, Y. B. Kimb, Y. H. Rhee. Biocompatibility and antimicrobial activity of poly(3-hydroxyoctanoate) grafted with vinylimidazole. *Int. J. Biol. Macromol.* 2012, **50**, 310
- Ricardo-Da-Silva 2007 H. Mira, P. Leite, S. Catarino, J. M. Ricardo-Da-Silva and A. S. Curvelo-Garcia. Metal reduction in wine using PVI-PVP copolymer and its effects on chemical and sensory characters. *Vitis*, 2007, **46**, 138
- Ryder 1991 R.F.C. Bay, S.P. Armes, C.J. Pickett, K.S. Ryder. Poly(1-vinylimidazole-co-4-amino styrene): steric stabilizer for polyaniline colloids. *Polymer*, 1991, **32**, 2456
- Sakohara 2006 H. Tokuyama, M. Sasaki, S. Sakohara. Preparation of a novel composition-gradient thermosensitive gel. *Colloids Surf., A* 2006, **273**, 70
- Sakohara 2007 H. Tokuyama, M. Sasaki, S. Sakohara. Work of Adhesion as a Dominant Factor in Formation of Composition-Gradient Thermosensitive Gel. *Chem. Eng. Technol.* 2007, **30**, 139
- Segal 2012 N. Massad-Ivanir, T. Friedman, A. Nahor, S. Eichler, L. M. Bonanno, A. Sa'ar, E. Segal. Hydrogels Synthesized in Electrochemically Machined Porous Si Hosts: Effect of Nano-scale Confinement on Polymer Properties. *Soft Matter* 2012, **8**, 9166
- Seymour 1986 R.B. Seymour, G.S. Kirshenbaum. *High Performance Polymers: Their Origin and Development*. Elsevier Science Publishing Co, Nueva York, 1986
- Shackelford 2001 J. F. Shackelford, W. Alexander. *CRC materials science and engineering handbook*. 3rd ed. CRC Press LLC, 2001
- Shaw 1992 D. J. Shaw. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (4th Ed). Elsevier Science 1992
- Shuttleworth 1948 R. Shuttleworth, and G. L. T. Bailey. The spreading of a liquid over a rough solid. *Discussion Faraday Soc*, 1948, **3**, 16
- Simon 1839 E. Simon. Ueber den flüssigen Storax (Styrax liquidus). *Liebigs Ann Chem Journal*. 1839, **31**, 265

- Stamm 2008 M. Stamm. *Polymer Surfaces and Interfaces*. Springer. Berlin. 2008
- Staudinger 1931a H. Staudinger and L. Lautenschläger. Über Polymerisation und Autoxydation. *Liebigs Ann Chem Journal*, 1931, **488**, 1.
- Staudinger 1931b H. Staudinger and A. Schwalbach. Über die Polyvinylacetate und Polyvinylalkohole. *Liebigs Ann Chem Journal*, 1931, **488**, 8.
- Stobbe 1909 H. Stobbe and G. Posnjak. Der wahre Zustand des Metastyrols und die Polymerisation des Styrols durch Licht und durch Wärme. *Liebigs Ann Chem Journal*, 1909, **371**, 259.
- Sulman 1920 H. L. Sulman. A contribution to the study of flotation. *Trans. Inst. Mining Met.* (London), 1920, **29**, 44
- Takemoto 1978 M. Sato, K. Kondo, K. Takemoto. Functional Monomers and Polymers, 43. ESR Study on the Copper(II) Complexes of Polymers Containing Imidazolyl Groups and of Their Monomeric Analogs. *Makromol. Chem.* 1978, **179**, 601.
- Takemoto 1979 M. Sato, K. Kondo and K. Takemoto. Functional monomers and polymers, 56. Effects of ionic strength on the structure of Cu(II)·poly(vinylimidazole) and Cu(II)·imidazole complexes in aqueous solution. *Makromol. Chem.* 1979, **180**, 699
- Tan 1980 P. M. Henrichs, L. R. Whitlock, A. R. Sochor, J. S. Tan. Conformational Behavior of Poly(N-vinylimidazole). Potentiometric Titration, Viscosity, and Proton Nuclear Magnetic Resonance Studies. *Macromolecules* 1980, **13**, 1375
- Tan 1981 J. S. Tan and A. R. Sochor. Chain Characteristics and Counterion Binding of Poly(N-vinylimidazole) and Its Protonated and Quaternized Salts. *Macromolecules* 1981, **14**, 1700
- Tan 1988 R. C. Sutton, L. Thai, J. M. Hewitt, C. L. Voycheck, J. S. Tan. Microdomain Characterization of Styrene-Imidazole Copolymers. *Macromolecules* 1988, **21**, 2432.
- Tanaka 1978 T. Tanaka. Collapse of Gels and the Critical Endpoint. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, **40**, 820
- Tanaka 1980 T. Tanaka, D. Fillmore, S-T Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah. Phase Transitions in Ionic Gels. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**, 1636
- Tanaka 1982 I. Ohmine, T. Tanaka. Salt effects on the phase transition of ionic gels. *J. Chem. Phys.* 1982, **77**, 5725
- Tanaka 1993 M. Shibayama, T Tanaka. Volume Phase Transition and Related Phenomena of Polymer Gels. *Adv. Polym. Sci.*, 1993, **109**, 1

## BIBLIOGRAFÍA.

---

- Tanford 1952 C. Tanford. The Effect of pH on the Combination of Serum Albumin with Metals. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 211
- Tanford 1953 C. Tanford, M. L. Wagner. The Consecutive Constants for the Association of Cadmium with Imidazole. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 434
- Tokuyama 2006 H. Tokuyama, M. Sasaki, S. Sakohara. Preparation of a Novel Composition-gradient Thermosensitive Gel. *Colloids Surf., A*. 2006, **273**, 70
- Tokuyama 2007 H. Tokuyama, M. Sasaki, S. Sakohara. Work of Adhesion as a Dominant Factor in Formation of Composition-Gradient Thermosensitive Gel. *Chem. Eng. Technol.* 2007, **30**, 139
- Tokuyama 2007a H. Tokuyama, N. Ishihara, S. Sakohara. Effects of synthesis-solvent on swelling and elastic properties of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 4975
- Tran 1012 G. Sudre, D. Hourdet, F. Cousin, C. Creton, Y. Tran. Structure of Surfaces and Interfaces of Poly(N,N-dimethylacrylamide) Hydrogels. *Langmuir* 2012, **28**, 12282
- Ueberreiter 1950 K. Ueberreiter and G. Kanig. Second-Order Transitions and Mesh Distribution Functions of Cross-Linked Polystyrenes. *J. Chem. Phys.* 1950, **18**, 399.
- Vidal-Madjar 1991 R. Lemque, C. Vidal-Madjar, M. Racine, J. Piquion, B. Sebillé. Anion-Exchange Chromatographic Properties of  $\alpha$ -Lactalbumin Eluted from Quaternized Polyvinylimidazole: Study of The Role of the Polymer Coating. *J. Chromatogr.*, 1991, **553**: 165 – 177.
- Wall 1950 J.R. Huizenga, P.F. Grieger, F.T. Wall. Electrolytic Properties of Aqueous Solutions of Polyacrylic Acid and Sodium Hydroxide. I. Transference Experiments Using Radioactive Sodium. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2636
- Wang 2006 X. Li, G. Chen, Y. Ma, L. Feng, H. Zhao, L. Jiang, F. Wang. Preparation of a super-hydrophobic poly(vinyl chloride) surface via solvent-nonsolvent coating *Polymer* 2006, **47**, 506
- Wang 2012 K. Yao, Z. Wang, J. Wang, S. Wang. Biomimetic material - poly(N-vinylimidazole)-zinc complex for CO<sub>2</sub> separation. *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1766
- Wenzel 1936 R.W. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.* 1936, **28**, 988
- Wenzel 1949 R.N. Wenzel. Surface Roughness and Contact Angle. *J. Phys. Chem.*, 1949, **53** 1466

- Wichterle 1960 O, Wichterle, D. Lim. Hydrophilic Gels for Biological Use. *Nature*, 1960, **185**, 117
- Wooley 1933 F. E. Bartell, A. D. Wooley. Solid-Liquid-Air Contact Angles and their Dependence upon the Surface Condition of the Solid. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 3518
- Yan 2012 J. Cui, S. Yang, J. Zhang, S. Zhao, Y. Yan. A novel poly[(N-vinylimidazole)-co-(1-pyrenylmethyl methacrylate)] ferric complex with fluorescence and superparamagnetism. *RSC Adv.*, 2012, **2**, 12224
- Yaroslavsky 1967 C. G. Overberger, J. C. Salamone, S. Yaroslavsky. Cooperative effects in the Esterolytic action of synthetic macromolecules containing imidazole and hydroxyl functions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 6231
- Young 1805 T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1805 **95**, 65
- Zhou 2008 S.-K. Ahn, R.M. Kasi, S.-C. Kim, N. Sharma, Y. Zhou. Stimuli-responsive polymer gels. *Soft Matter*, 2008, **4**, 1151
- Zhou 2008 Suk-kyun Ahn, Rajeswari M. Kasi, Seong-Cheol Kim, Nitin Sharma and Yuxiang Zhou. Stimuli-responsive polymer gels. *Soft Matter*, 2008, **4**, 1151
- Zhu 2015 L. Cheng, P-B. Zhang, Y-F. Zhao, L-P. Zhu, B-K. Zhu, Y-Y. Xu. Preparation and characterization of poly (N-vinyl imidazole) gel-filled nanofiltration membranes. *J. Membrane Sci.*, 2015, **492**, 380.
- Zinchenko 2000 N. L. Mazyar, V. V. Annenkov, V. A. Kruglova, S. M. Anan'ev, E. N. Danilovtseva, A. V. Rokhin, S. V. Zinchenko. Acid-base properties of poly(1-vinylazoles) in aqueous solution. *Russ Chem B+*, 2000, **49**, 2013



---

**12 ANEXOS.**



En las tablas que se muestran a continuación, se han incluido datos las síntesis realizadas, simbolizando, el primer numero el n°, el número de muestra, y el numero del subíndice, el de la síntesis a la que pertenece, así por ejemplo, 2S<sub>1</sub> significa muestra n° 2 de la Síntesis 1; y 5S<sub>2</sub>: muestra n° 5 de la Síntesis 2.

Diámetro interno (mm)	Dr (mm)						
	Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	2,33	2,31	2,37	1,78	1,61	1,43
2	2S <sub>3</sub>	2,34	2,24	2,31	1,70	1,74	1,20
2	3S <sub>3</sub>	2,40	2,28	2,25	1,76	1,70	1,19
2	4S <sub>3</sub>	2,38	2,30	2,31	1,88	1,79	1,42
2*	1S <sub>5</sub>	2,27	-	-	1,95	1,73	-
2*	2S <sub>5</sub>	2,34	-	-	1,96	1,71	-
2*	3S <sub>5</sub>	2,33	-	-	1,93	1,85	-
4	2S <sub>1</sub>	4,00	3,90	3,60	3,75	3,65	3,45
4	1S <sub>2</sub>	3,95	4,15	4,00	3,65	3,75	3,70
4	2S <sub>2</sub>	3,75	4,15	4,00	3,80	3,75	3,70
4	3S <sub>2</sub>	3,90	4,15	4,05	3,75	3,90	3,85
4	4S <sub>2</sub>	3,95	4,15	4,05	3,80	3,90	3,85
4	5S <sub>2</sub>	3,90	4,15	4,00	3,80	3,65	3,70
4	1S <sub>3</sub>	3,92	3,97	3,84	-	3,81	3,44
4	2S <sub>3</sub>	3,73	3,96	3,78	-	3,68	3,53
4*	1S <sub>4</sub>	3,96	-	-	3,83	3,70	3,55
4*	2S <sub>4</sub>	3,85	-	-	3,91	3,66	3,57
4*	3S <sub>4</sub>	3,72	-	-	3,88	3,68	3,45
6	1S <sub>3</sub>	5,69	5,63	5,69	5,78	5,44	5,59
6	2S <sub>3</sub>	5,72	5,69	5,68	5,73	5,63	5,72
6	3S <sub>3</sub>	5,78	5,74	5,74	5,84	5,63	5,69
6	4S <sub>3</sub>	5,69	5,73	5,77	5,83	5,56	5,63
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	7,90
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	7,81
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	7,98

Tabla anexo 1 Valores del Diámetro (mm) de los hidrogeles en estado de referencia medidos por calibre.

## ANEXOS.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Dh (mm)					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	2,84	3,11	2,86	2,14	2,00	1,19
2	2S <sub>3</sub>	2,95	3,15	2,82	2,08	1,75	1,40
2	3S <sub>3</sub>	2,84	3,01	2,84	2,02	1,81	1,50
2	4S <sub>3</sub>	2,85	2,95	2,92	2,05	1,81	1,59
2*	1S <sub>5</sub>	3,12	-	-	2,03	2,06	-
2*	2S <sub>5</sub>	3,06	-	-	2,15	2,01	-
2*	3S <sub>5</sub>	3,07	-	-	2,14	2,01	-
4	1S <sub>1</sub>	5,20	4,80	5,10	4,40	4,25	4,00
4	2S <sub>1</sub>	5,20	5,20	4,45	4,80	4,20	4,00
4	1S <sub>2</sub>	5,35	5,25	5,00	5,20	4,20	4,00
4	2S <sub>2</sub>	5,30	5,20	5,00	5,00	4,15	3,95
4	3S <sub>2</sub>	5,25	5,20	5,00	4,85	4,15	3,90
4	1S <sub>3</sub>	4,91	4,94	4,87	4,86	4,08	3,80
4	2S <sub>3</sub>	4,81	5,05	4,87	4,84	4,03	3,98
4*	1S <sub>4</sub>	5,05	-	-	4,73	3,97	3,66
4*	2S <sub>4</sub>	5,04	-	-	4,76	3,88	3,47
4*	3S <sub>4</sub>	5,02	-	-	4,77	3,94	3,38
6	1S <sub>3</sub>	7,36	7,45	7,15	7,29	6,62	6,30
6	2S <sub>3</sub>	7,42	7,43	7,18	7,15	6,43	6,35
6	3S <sub>3</sub>	7,32	7,43	7,47	7,37	6,70	6,27
6	4S <sub>3</sub>	7,45	7,39	7,44	7,11	6,57	6,36
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	8,97
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	8,89
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	9,01

Tabla anexo 2 Valores del Diámetro (mm) de los hidrogeles en su estado de máximo hinchamiento medidos por calibre.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Do (mm)					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	1,57	1,50	1,48	1,03	0,60	0,23
2	2S <sub>3</sub>	1,59	1,47	1,59	1,12	0,57	0,23
2	3S <sub>3</sub>	1,54	1,45	1,51	0,95	0,55	0,25
2	4S <sub>3</sub>	-	-	-	1,04	-	-
2*	1S <sub>5</sub>	1,61	-	-	0,85	0,82	-
2*	2S <sub>5</sub>	1,56	-	-	0,94	0,72	-
2*	3S <sub>5</sub>	1,56	-	-	0,78	0,56	-
4	1S <sub>1</sub>	2,80	2,70	2,70	2,40	2,25	2,00
4	1S <sub>2</sub>	2,83	2,76	2,63	2,53	1,95	1,90
4	2S <sub>2</sub>	2,83	2,84	2,75	2,57	2,11	1,92
4	3S <sub>2</sub>	2,64	2,78	2,82	2,40	1,91	1,90
4	1S <sub>3</sub>	2,44	2,54	2,49	2,44	2,14	1,73
4*	1S <sub>4</sub>	2,67	-	-	2,44	2,00	1,77
4*	2S <sub>4</sub>	2,68	-	-	2,58	2,03	1,77
4*	3S <sub>4</sub>	2,74	-	-	2,60	1,99	1,70
6	1S <sub>3</sub>	4,10	4,09	3,86	3,87	3,56	3,42
6	2S <sub>3</sub>	4,37	4,06	3,91	4,07	3,80	3,31
6	3S <sub>3</sub>	3,95	3,85	4,01	3,79	4,05	3,49
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	4,77
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	4,75
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	4,96

Tabla anexo 3 Valores del Diámetro (mm) de los hidrogeles en estado seco medidos por calibre.

## ANEXOS.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	$m_r$ (gramos)					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	0,2407	0,2384	0,1726	0,1545	0,0972	0,0375
2	2S <sub>3</sub>	0,2417	0,2151	0,2246	0,1130	0,1479	0,0507
2	3S <sub>3</sub>	0,2680	0,1981	0,2076	0,1406	0,1117	0,0283
2	4S <sub>3</sub>	0,2521	0,2488	0,2135	0,1148	0,2226	0,0337
2*	1S <sub>5</sub>	0,1654	-	-	0,0281	0,1235	-
2*	2S <sub>5</sub>	0,1295	-	-	0,0446	0,0959	-
2*	3S <sub>5</sub>	0,1176	-	-	0,0615	0,0628	-
4	2S <sub>1</sub>	0,0441	0,0501	0,0439	0,0451	0,0366	0,0267
4	1S <sub>2</sub>	0,2143	0,3334	0,3427	0,1514	0,1657	0,2188
4	2S <sub>2</sub>	0,1020	0,2946	0,3537	0,1901	0,1362	0,1239
4	3S <sub>2</sub>	0,2680	0,3960	0,3549	0,1452	0,1674	0,2173
4	4S <sub>2</sub>	0,3711	0,3785	0,3378	0,0589	0,1546	0,1771
4	5S <sub>2</sub>	0,1373	0,4251	0,3748	0,0715	0,1116	0,1463
4	1S <sub>3</sub>	0,3691	0,3612	0,3946	0,1721	0,3874	0,2457
4	2S <sub>3</sub>	0,3470	0,3297	0,3710	0,1733	0,4668	0,2480
4*	1S <sub>4</sub>	0,3144	-	-	0,2940	0,2647	0,2778
4*	2S <sub>4</sub>	0,2236	-	-	0,3943	0,2583	0,2373
4*	3S <sub>4</sub>	0,1990	-	-	0,3914	0,2074	0,2510
6	1S <sub>3</sub>	0,6796	0,6434	0,8722	0,8467	0,7496	0,8393
6	2S <sub>3</sub>	0,7895	0,6460	0,7330	0,7081	0,6166	0,7084
6	3S <sub>3</sub>	0,6462	0,6900	0,7248	0,8175	0,5338	0,5059
6	4S <sub>3</sub>	0,6527	0,6332	0,7639	0,8343	0,5857	0,5414
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,9450
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,7757
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	1,0570

Tabla anexo 4 Valores de la masa de los hidrogeles en estado de referencia.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	$m_h$ (gramos)					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	0,4745	0,5160	0,2926	0,2191	0,0976	0,0389
2	2S <sub>3</sub>	0,4845	0,4658	0,4562	0,1703	0,1647	0,0986
2	3S <sub>3</sub>	0,5434	0,4159	0,4219	0,1934	0,1221	0,0642
2	4S <sub>3</sub>	0,5155	0,5436	0,3990	0,1813	0,1993	0,0670
2*	1S <sub>5</sub>	0,3246	-	-	0,0337	0,1076	-
2*	2S <sub>5</sub>	0,2645	-	-	0,0589	0,0845	-
2*	3S <sub>5</sub>	0,2308	-	-	0,0794	0,0597	-
4	1S <sub>1</sub>	0,1301	0,0832	0,0445	0,1298	0,0658	0,0726
4	2S <sub>1</sub>	0,0887	0,1007	0,0690	0,0849	0,0411	0,0265
4	1S <sub>2</sub>	0,4680	0,6438	0,6122	0,3295	0,1746	0,2274
4	2S <sub>2</sub>	0,2509	0,5750	0,7004	0,3883	0,1395	0,1296
4	3S <sub>2</sub>	0,4620	0,7525	0,7104	0,2667	0,1697	0,2367
4	1S <sub>3</sub>	0,7013	0,7342	0,7846	0,3678	0,4617	0,2984
4	2S <sub>3</sub>	0,6782	0,6719	0,7513	0,3632	0,5651	0,3010
4*	1S <sub>4</sub>	0,6533	-	-	0,4904	0,3006	0,2946
4*	2S <sub>4</sub>	0,5327	-	-	0,6835	0,2936	0,2188
4*	3S <sub>4</sub>	0,4805	-	-	0,6648	0,2414	0,2207
6	1S <sub>3</sub>	1,3606	1,3099	1,6682	1,5419	1,0417	1,1093
6	2S <sub>3</sub>	1,5925	1,2959	1,4114	1,2921	0,8735	0,9263
6	3S <sub>3</sub>	1,2932	1,3629	1,4840	1,4956	0,7642	0,6605
6	4S <sub>3</sub>	1,3582	1,2627	1,5520	1,5284	0,8314	0,7185
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	1,3062
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	1,1140
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	1,5692

Tabla anexo 5 Valores de la masa de los hidrogeles en su estado de máximo hinchamiento.

## ANEXOS.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	<b>m<sub>o</sub> (gramos)</b>					
		<b>VA</b>	<b>VB</b>	<b>VS</b>	<b>N</b>	<b>T</b>	<b>PVC</b>
2	1S <sub>3</sub>	0,0851	0,0925	0,0505	0,0339	0,0108	0,0019
2	2S <sub>3</sub>	0,0860	0,0849	0,0816	0,0276	0,0150	0,0029
2	3S <sub>3</sub>	0,0946	0,0738	0,0748	0,0298	0,0112	0,0012
2*	1S <sub>5</sub>	0,0630	-	-	0,0062	0,0167	-
2*	2S <sub>5</sub>	0,0506	-	-	0,0106	0,0133	-
2*	3S <sub>5</sub>	0,0435	-	-	0,0139	0,0079	-
4	1S <sub>1</sub>	0,0232	0,0147	0,0080	0,0211	0,0088	0,0095
4	2S <sub>1</sub>	0,0157	0,0181	0,0119	0,0147	0,0061	0,0034
4	1S <sub>2</sub>	0,0831	0,1144	0,1062	0,0598	0,0268	0,0292
4	2S <sub>2</sub>	0,0445	0,1017	0,1333	0,0699	0,0216	0,0189
4	3S <sub>2</sub>	0,0810	0,1317	0,1256	0,0453	0,0205	0,0334
4	1S <sub>3</sub>	0,1233	0,1316	0,1394	0,0684	0,0703	0,0448
4*	1S <sub>4</sub>	0,1248	-	-	0,0890	0,0468	0,0480
4*	2S <sub>4</sub>	0,1009	-	-	0,1226	0,0474	0,0354
4*	3S <sub>4</sub>	0,0910	-	-	0,1231	0,0407	0,0405
6	1S <sub>3</sub>	0,2452	0,2344	0,2984	0,2759	0,1677	0,1782
6	2S <sub>3</sub>	0,2832	0,2314	0,2504	0,2294	0,1471	0,1469
6	3S <sub>3</sub>	0,2301	0,2432	0,2632	0,2652	0,1306	0,1064
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,2397
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,2058
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,2922

Tabla anexo 6 Valores de las masas de los hidrogeles en su estado seco.

Diámetro interno (mm)	Hinchamiento						
	Muestra\Molde	VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	4,58	4,58	4,79	5,47	8,07	19,47
2	2S <sub>3</sub>	4,63	4,49	4,59	5,17	9,94	33,02
2	3S <sub>3</sub>	4,75	4,64	4,64	5,49	9,85	50,40
2*	1S <sub>5</sub>	4,15	-	-	4,44	5,44	-
2*	2S <sub>5</sub>	4,23	-	-	4,56	5,35	-
2*	3S <sub>5</sub>	4,31	-	-	4,71	6,56	-
4	1S <sub>1</sub>	4,61	4,66	4,56	5,15	6,48	6,64
4	2S <sub>1</sub>	4,65	4,56	4,80	4,78	5,74	6,79
4	1S <sub>2</sub>	4,63	4,63	4,76	4,51	5,51	6,79
4	2S <sub>2</sub>	4,64	4,65	4,25	4,56	5,46	5,86
4	3S <sub>2</sub>	4,70	4,71	4,66	4,89	7,28	6,09
4	1S <sub>3</sub>	4,69	4,58	4,63	4,38	5,57	5,66
4*	1S <sub>4</sub>	4,23	-	-	4,51	5,42	5,14
4*	2S <sub>4</sub>	4,28	-	-	4,58	5,19	5,18
4*	3S <sub>4</sub>	4,28	-	-	4,40	4,93	4,45
6	1S <sub>3</sub>	4,55	4,59	4,59	4,59	5,21	5,23
6	2S <sub>3</sub>	4,62	4,60	4,64	4,63	4,94	5,31
6	3S <sub>3</sub>	4,62	4,60	4,64	4,64	4,85	5,21
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	4,45
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	4,41
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	4,37

Tabla anexo 7 Datos del grado de hinchamiento de las muestras.

## ANEXOS.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Fracción en volumen de polímero estado de referencia $v_{2r}$					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	0,309	0,344	0,258	0,189	0,095	0,043
2	2S <sub>3</sub>	0,312	0,351	0,324	0,211	0,087	0,049
2	3S <sub>3</sub>	0,309	0,329	0,321	0,182	0,086	0,038
2*	1S <sub>5</sub>	0,335	-	-	0,190	0,116	-
2*	2S <sub>5</sub>	0,344	-	-	0,205	0,119	-
2*	3S <sub>5</sub>	0,325	-	-	0,195	0,108	-
4	1S <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-
4	2S <sub>1</sub>	0,312	0,319	0,238	0,286	0,144	0,110
4	1S <sub>2</sub>	0,342	0,302	0,274	0,351	0,140	0,116
4	2S <sub>2</sub>	0,388	0,304	0,337	0,325	0,137	0,133
4	3S <sub>2</sub>	0,262	0,292	0,315	0,273	0,105	0,134
4	1S <sub>3</sub>	0,291	0,322	0,315	0,353	0,157	0,159
4	2S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4	3S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4*	1S <sub>4</sub>	0,350	-	-	0,264	0,153	0,151
4*	2S <sub>4</sub>	0,402	-	-	0,272	0,159	0,129
4*	3S <sub>4</sub>	0,408	-	-	0,275	0,171	0,140
6	1S <sub>3</sub>	0,315	0,321	0,295	0,280	0,188	0,178
6	2S <sub>3</sub>	0,313	0,315	0,294	0,278	0,201	0,173
6	3S <sub>3</sub>	0,310	0,310	0,314	0,279	0,206	0,176
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,213
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,223
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,233

Tabla anexo 8 Datos de la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia, obtenidos a partir de medidas de masas.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Fracción en volumen de polímero estado de máximo hinchamiento ( $v_{2h}$ )					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	0,152	0,153	0,149	0,131	0,094	0,042
2	2S <sub>3</sub>	0,150	0,156	0,155	0,138	0,078	0,025
2	3S <sub>3</sub>	0,147	0,151	0,153	0,131	0,079	0,017
2*	1S <sub>5</sub>	0,165	-	-	0,157	0,134	-
2*	2S <sub>5</sub>	0,162	-	-	0,154	0,136	-
2*	3S <sub>5</sub>	0,160	-	-	0,149	0,114	-
4	1S <sub>1</sub>	0,151	0,151	0,156	0,139	0,115	0,113
4	2S <sub>1</sub>	0,150	0,154	0,149	0,148	0,128	0,111
4	1S <sub>2</sub>	0,150	0,152	0,150	0,155	0,132	0,111
4	2S <sub>2</sub>	0,150	0,151	0,165	0,154	0,134	0,127
4	3S <sub>2</sub>	0,148	0,149	0,153	0,145	0,104	0,122
4	1S <sub>3</sub>	0,149	0,153	0,154	0,159	0,131	0,130
4	2S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4	3S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4*	1S <sub>4</sub>	0,162	-	-	0,155	0,134	0,142
4*	2S <sub>4</sub>	0,161	-	-	0,153	0,140	0,141
4*	3S <sub>4</sub>	0,161	-	-	0,158	0,146	0,160
6	1S <sub>3</sub>	0,153	0,153	0,155	0,153	0,139	0,140
6	2S <sub>3</sub>	0,151	0,153	0,153	0,152	0,146	0,138
6	3S <sub>3</sub>	0,151	0,152	0,153	0,151	0,148	0,140
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,162
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,161
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,161

Tabla anexo 9 Datos de la fracción en volumen de polímero en el estado de máximo hinchamiento, obtenidos a partir de medidas de masas.

## ANEXOS.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Rendimiento (%)					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	94,65	105,29	78,89	57,69	28,99	13,25
2	2S <sub>3</sub>	95,28	107,24	99,07	64,58	26,64	14,97
2	3S <sub>3</sub>	94,43	100,74	98,29	55,74	26,36	11,56
2*	1S <sub>5</sub>	102,16	-	-	57,27	34,51	-
2*	2S <sub>5</sub>	105,00	-	-	61,88	35,41	-
2*	3S <sub>5</sub>	99,00	-	-	58,72	32,05	-
4	1S <sub>1</sub>						
4	2S <sub>1</sub>	93,94	96,14	71,77	86,19	43,44	33,20
4	1S <sub>2</sub>	102,56	90,66	82,26	105,37	41,96	34,69
4	2S <sub>2</sub>	116,49	91,24	101,18	97,61	41,13	39,77
4	3S <sub>2</sub>	78,63	87,70	94,65	81,98	31,57	40,08
4	1S <sub>3</sub>	89,08	98,44	96,23	108,06	48,11	48,65
4	2S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4	3S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4*	1S <sub>4</sub>	106,57	-	-	79,58	45,33	44,22
4*	2S <sub>4</sub>	122,45	-	-	81,86	47,10	38,04
4*	3S <sub>4</sub>	124,23	-	-	82,85	50,47	41,22
6	1S <sub>3</sub>	96,71	98,43	93,02	87,44	59,73	56,92
6	2S <sub>3</sub>	96,11	96,68	92,87	86,91	63,85	55,55
6	3S <sub>3</sub>	95,35	95,03	99,08	87,03	65,54	56,37
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	66,64
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	69,88
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	72,99

Tabla anexo 10 Rendimiento de la reacción de polimerización.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	$\nu_e$ (P-M) (mol/L)					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	0,109	0,102	0,124	0,115	0,092	0,024
2	2S <sub>3</sub>	0,105	0,106	0,111	0,119	0,057	0,006
2	3S <sub>3</sub>	0,099	0,102	0,109	0,118	0,059	0,003
2*	1S <sub>5</sub>	0,132	-	-	0,207	0,225	-
2*	2S <sub>5</sub>	0,123	-	-	0,175	0,228	-
2*	3S <sub>5</sub>	0,123	-	-	0,169	0,141	-
4	1S <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-
4	2S <sub>1</sub>	0,104	0,110	0,134	0,108	0,144	0,127
4	1S <sub>2</sub>	0,096	0,112	0,119	0,104	0,168	0,119
4	2S <sub>2</sub>	0,085	0,110	0,132	0,109	0,178	0,154
4	3S <sub>2</sub>	0,120	0,110	0,110	0,107	0,108	0,136
4	1S <sub>3</sub>	0,109	0,108	0,112	0,112	0,141	0,135
4	2S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4	3S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4*	1S <sub>4</sub>	0,120	-	-	0,137	0,157	0,192
4*	2S <sub>4</sub>	0,102	-	-	0,128	0,170	0,230
4*	3S <sub>4</sub>	0,101	-	-	0,141	0,182	0,329
6	1S <sub>3</sub>	0,109	0,108	0,118	0,121	0,133	0,142
6	2S <sub>3</sub>	0,105	0,109	0,115	0,119	0,143	0,140
6	3S <sub>3</sub>	0,106	0,110	0,108	0,118	0,146	0,145
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,161
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,157
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,153

Tabla anexo 11 Densidad efectiva de nudos a partir de masas utilizando la ecuación de Peppas-Merrill.

## ANEXOS.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	$\nu_{ed}$ (P-M) (mol/L)					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	0,157	0,049	0,104	0,067	0,007	0,009
2	2S <sub>3</sub>	0,119	0,036	0,180	0,129	0,019	0,001
2	3S <sub>3</sub>	0,150	0,051	0,108	0,068	0,012	0,001
2*	1S <sub>5</sub>	0,070	-	-	0,051	0,025	-
2*	2S <sub>5</sub>	0,074	-	-	0,053	0,016	-
2*	3S <sub>5</sub>	0,071	-	-	0,021	0,008	-
4	1S <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-
4	2S <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-
4	1S <sub>2</sub>	0,086	0,100	0,103	0,044	0,068	0,088
4	2S <sub>2</sub>	0,081	0,133	0,141	0,077	0,122	0,105
4	3S <sub>2</sub>	0,063	0,115	0,174	0,064	0,077	0,129
4	1S <sub>3</sub>	0,072	0,091	0,083	-	0,167	0,064
4	2S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4	3S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4*	1S <sub>4</sub>	0,100	-	-	0,094	0,128	0,114
4*	2S <sub>4</sub>	0,098	-	-	0,136	0,171	0,203
4*	3S <sub>4</sub>	0,107	-	-	0,139	0,131	0,177
6	1S <sub>3</sub>	0,139	0,118	0,122	0,108	0,130	0,177
6	2S <sub>3</sub>	0,207	0,118	0,127	0,180	0,313	0,142
6	3S <sub>3</sub>	0,119	0,085	0,106	0,087	0,326	0,227
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,150
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,154
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,188

Tabla anexo 12 Densidad efectiva de nudos a partir de diámetros utilizando la ecuación de Peppas-Merrill.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Fracción en volumen de polímero estado de referencia ( $v_{2rd}$ )					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	0,306	0,274	0,244	0,194	0,052	0,004
2	2S <sub>3</sub>	0,314	0,283	0,326	0,286	0,035	0,007
2	3S <sub>3</sub>	0,264	0,257	0,302	0,157	0,034	0,009
2*	1S <sub>5</sub>	0,357	-	-	0,083	0,105	-
2*	2S <sub>5</sub>	0,296	-	-	0,110	0,075	-
2*	3S <sub>5</sub>	0,300	-	-	0,066	0,028	-
4	1S <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-
4	2S <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-
4	1S <sub>2</sub>	0,368	0,294	0,283	0,333	0,141	0,135
4	2S <sub>2</sub>	0,430	0,320	0,325	0,309	0,178	0,140
4	3S <sub>2</sub>	0,310	0,301	0,338	0,262	0,117	0,120
4	1S <sub>3</sub>	0,241	0,262	0,273	-	0,177	0,127
4	2S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4	3S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4*	1S <sub>4</sub>	0,305	-	-	0,257	0,158	0,123
4*	2S <sub>4</sub>	0,337	-	-	0,286	0,171	0,122
4*	3S <sub>4</sub>	0,400	-	-	0,301	0,158	0,119
6	1S <sub>3</sub>	0,374	0,383	0,312	0,300	0,280	0,229
6	2S <sub>3</sub>	0,446	0,363	0,326	0,358	0,307	0,194
6	3S <sub>3</sub>	0,319	0,302	0,341	0,273	0,372	0,231
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,220
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,225
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,247

Tabla anexo 13 Cálculo de  $v_{2rd}$ , fracción en volumen de polímero en el estado de referencia a partir de medidas de diámetros de los h-PVI.

## ANEXOS.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Fracción en volumen de polímero estado de máximo hinchamiento ( $v_{2hd}$ )					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	0,169	0,112	0,139	0,111	0,027	0,007
2	2S <sub>3</sub>	0,157	0,102	0,179	0,156	0,035	0,004
2	3S <sub>3</sub>	0,159	0,112	0,150	0,104	0,028	0,005
2*	1S <sub>5</sub>	0,137	-	-	0,073	0,062	-
2*	2S <sub>5</sub>	0,132	-	-	0,084	0,046	-
2*	3S <sub>5</sub>	0,131	-	-	0,048	0,022	-
4	1S <sub>1</sub>	0,156	0,178	0,148	0,162	0,148	0,125
4	2S <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-
4	1S <sub>2</sub>	0,148	0,145	0,145	0,115	0,100	0,107
4	2S <sub>2</sub>	0,152	0,163	0,166	0,136	0,131	0,115
4	3S <sub>2</sub>	0,127	0,153	0,179	0,121	0,097	0,116
4	1S <sub>3</sub>	0,123	0,136	0,134	0,127	0,144	0,094
4	2S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4	3S <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
4*	1S <sub>4</sub>	0,147	-	-	0,136	0,128	0,112
4*	2S <sub>4</sub>	0,150	-	-	0,158	0,143	0,133
4*	3S <sub>4</sub>	0,163	-	-	0,162	0,129	0,126
6	1S <sub>3</sub>	0,173	0,165	0,157	0,150	0,156	0,160
6	2S <sub>3</sub>	0,204	0,163	0,161	0,184	0,206	0,142
6	3S <sub>3</sub>	0,157	0,139	0,155	0,136	0,221	0,172
8*	1S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,150
8*	2S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,153
8*	3S <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	0,167

Tabla anexo 14 Cálculo de  $v_{2hd}$ , fracción en volumen de polímero en el estado de máximo hinchamiento a partir de medidas de diámetros de los h-PVI.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Dilatación longitudinal $\lambda_L$					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	1,68	1,73	1,69	1,07	1,46	-
2	2S <sub>3</sub>	1,65	1,68	1,72	1,34	1,56	-
2	3S <sub>3</sub>	1,66	1,65	1,71	1,63	1,58	-
4	2S <sub>1</sub>						
4	1S <sub>2</sub>						
4	2S <sub>2</sub>						
4	3S <sub>2</sub>						
4	1S <sub>3</sub>	1,65	1,70	1,77	1,67	1,75	1,67
6	1S <sub>3</sub>	1,82	1,84	1,73	1,53	1,87	1,90
6	2S <sub>3</sub>	1,69	1,85	1,83	1,80	1,80	1,87
6	3S <sub>3</sub>	1,73	1,87	1,82	1,81	1,82	1,77

Tabla anexo 15 Dilatación longitudinal de las muestras.

## ANEXOS.

Diámetro interno (mm)	Muestra\Molde	Dilatación transversal $\lambda_D$					
		VA	VB	VS	N	T	PVC
2	1S <sub>3</sub>	1,95	2,01	1,99	2,02	2,85	4,10
2	2S <sub>3</sub>	1,86	1,99	2,14	1,85	2,73	4,83
2	3S <sub>3</sub>	1,97	2,20	1,94	2,10	2,95	5,00
4	2S <sub>1</sub>						
4	1S <sub>2</sub>						
4	2S <sub>2</sub>						
4	3S <sub>2</sub>						
4	1S <sub>3</sub>	1,86	2,00	1,95	1,96	2,01	2,27
6	1S <sub>3</sub>	1,88	1,83	1,95	1,74	1,88	1,97
6	2S <sub>3</sub>	1,67	1,88	1,87	1,89	1,75	1,94
6	3S <sub>3</sub>	1,87	1,82	1,88	1,86	1,72	1,94

Tabla anexo 16 Dilatación transversal de las muestras.



