

ANEXOS

ANEXO I

Tabla 10. Propiedades físicas y químicas de las sustancias utilizadas.

SUSTANCIA	W ¹ (g/mol)	ρ ² (g/L)	T _{eb} ³ (°C)	T _{fus} ⁴ (°C)
2-ciclopropil-2oxazolina	111	-	138	-
Acetato de cadmio dihidratado	266.5	2.34	-	255
Acetonitrilo	41	0.79	82	-
Ácido acrílico	72	1.05	141	-
Ácido clorhídrico	36	1.12	48	-
Acrilato de sodio	94	1.22	-	-
Acrilamida	71	1.13	-	84.5
Bisacrilamida	154	1.24	-	185
Ciclopropanocarbonitrilo	67	0.9	135	-
Cloroformo	119	1.5	61	-
Clorometil estireno	152.5	1.08	229	-
Dietil éter	74	0.7	35	-116
Etanol	46	0.79	78	-
Etanolamina	61	1.01	170	-
Hidróxido de potasio	56	2	-	360
Hidróxido de sodio	40	2.1	-	318
Hidruro de calcio	42	1.17	-	816
Ioduro de sodio	150	3.67	-	661
Tetrametiletilendiamina	116	0.78	121	-
Nitrógeno gaseoso	28	-	-	-
Nitrógeno líquido	28	0.8	-195.8	-
Persulfato de sodio	238	2.4	-	180
Persulfato de amonio	228	1.98	-	120

1. W: peso molecular (g/mol)

2. ρ: densidad (g /mL)

3. T_{eb}: Temperatura de ebullición (°C)

4. T_{fus}: Temperatura de fusión (°C)

ANEXO II

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS EN LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DE 2-CICLOPROPIL-2-OXAZOLINA.

Las cantidades, de los reactivos requeridos para la síntesis de la 2-ciclopropil-2-oxazolina (Cicloxa), se calculó de la siguiente manera:

Se toma que se quería obtener 1 mol de 2-ciclopropil-2-oxazolina (Cicloxa).

- $W_{\text{Cicloxa}} = 1 \text{ mol}_{\text{Cicloxa}} \times (111 \text{ g/mol}_{\text{Cicloxa}})$
- $W_{\text{Cicloxa}} = 111 \text{ g}$

La cantidad de Ciclopropanocarbonitrilo (CCN) que se usará se obtiene con la siguiente ecuación:

- $W_{\text{CCN}} = 111 \text{ g}_{\text{Cicloxa}} \times (1 \text{ mol}_{\text{Cicloxa}} / 111 \text{ g}) \times (1 \text{ mol}_{\text{CCN}} / 1 \text{ mol}_{\text{Cicloxa}}) \times (67 \text{ g} / 1 \text{ mol}_{\text{CCN}})$
- $W_{\text{CCN}} = 67 \text{ g}$

La cantidad de etanolamina(Eta) que se usará se obtiene con la siguiente ecuación:

- $W_{\text{Eta}} = 67 \text{ g}_{\text{CCN}} \times (1 \text{ mol}_{\text{CCN}} / 67 \text{ g}) \times (1 \text{ mol}_{\text{Eta}} / 1 \text{ mol}_{\text{CCN}}) \times (61 \text{ g} / 1 \text{ mol}_{\text{Eta}})$
- $W_{\text{Eta}} = 61 \text{ g}$

Para obtener la cantidad de acetato de cadmio dihidratado (AcCd) se considera la relación molar acetato de cadmio/ ciclopropanocarbonitrilo=0.0245 y se toma como base 67 g de ciclopropanocarbonitrilo.

- $W_{\text{AcCd}} = 67 \text{ g}_{\text{CCN}} \times (1 \text{ mol}_{\text{CCN}} / 67 \text{ g}) \times (0.0245 \text{ mol}_{\text{AcCd}} / 1 \text{ mol}_{\text{CCN}}) \times (266.5 \text{ g} / 1 \text{ mol}_{\text{AcCd}})$
- $W_{\text{AcCd}} = 6.5 \text{ g}$

Experimentalmente, se obtuvo 94.35 g 2-ciclopropil-2-oxazolina y como el valor teórico es de 111 g de 2-ciclopropil-2-oxazolina, entonces:

- Rendimiento = $(94.35 \text{ g} / 111 \text{ g}) \times 100\% = 85\%$

ANEXO III

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA POLIMERIZACIÓN DEL MACROMONÓMERO DE POLI(2-CICLOPROPILO-2-OXAZOLINA).

Las cantidades de los reactivos requeridos, para la síntesis del macromonómero de poli(2-ciclopropil-2-oxazolina) (MKC), se calculan de la siguiente manera.

Se tomó como base que se quería obtener 12 g de MKC con un grado de polimerización n=25 y con un peso molecular de 2909 g/mol.

Moles del MKC:

- $[MKC] = (12g) / (2909 \text{ g/mol})$
- $[MKC] = 0.004 \text{ mol}$

La cantidad de Clorometilestireno (CMS) que se usará se obtiene de la siguiente ecuación:

- $W_{CMS} = 0.004 \text{ mol MKC} \times (1 \text{ mol CMS} / 1 \text{ mol MKC}) (152.5 \text{ g / mol CMS})$
- $W_{CMS} = 0.61 \text{ g}$

La cantidad de NaI que se usará se obtiene de la siguiente ecuación:

- $W_{NaI} = 0.004 \text{ mol MKC} \times (2 \text{ mol NaI/mol MKC}) \times (150 \text{ g / mol NaI})$
- $W_{NaI} = 1.2 \text{ g}$

Se utiliza un exceso de 100 % de NaI

- $W_{NaI} = 2.4$

La cantidad de 2-ciclopropil-2-oxazolina (Cicloxa) que se usa se obtiene con la siguiente ecuación:

- $W_{\text{Cicloxa}} = 0.004 \text{ mol MKC} \times (25 \text{ mol Cicloxa/mol MKC}) \times (111 \text{ g / mol Cicloxa})$
- $W_{\text{Cicloxa}} = 11.1 \text{ g}$

Se utiliza un pequeño exceso de 2 % del monómero para evitar un grado de polimerización muy alto.

- $W_{\text{Cicloxa}} = 11.1 \times 1.02 = 11.3 \text{ g}$

La cantidad de KOH que se usará se obtiene con la siguiente ecuación:

- $W_{\text{KOH}} = 0.004 \text{ mol MKC} \times (1 \text{ mol KOH/mol MKC}) \times (56 \text{ g / mol Cicloxa})$
- $W_{\text{KOH}} = 0.224 \text{ g}$

Experimentalmente, se obtiene 12.1 g de macromonómero de 2-ciclopropil-2-oxazolina y con un valor teórico se obtiene 12.35 g, entonces:

- Rendimiento= $(12.10 \text{ g} / 12.35 \text{ g}) \times 100\%$
- Rendimiento= 98 %

ANEXO IV

CÁLCULO DE GRADO DE POLIMERIZACIÓN

A continuación, se muestra la estructura del macromonómero (MKC)

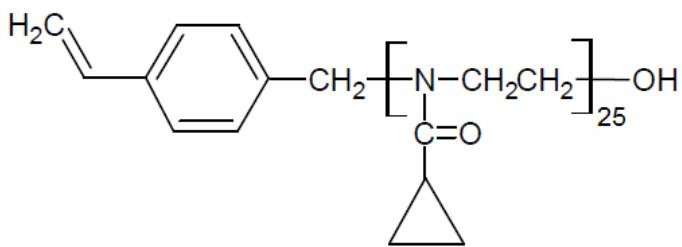


Figura 28. Estructura del macromonómero.

En el espectro ^1H - RMN del macromonómero (Figura 10 de la discusión de resultados) se presentan las señales correspondientes de los protones del grupo iniciador CMS y de los protones de la unidad repetitiva. Estos datos correspondientes al macromonómero esquematizado en la Figura 28. Se hallan las integrales correspondientes a las unidades Cicloxa:

- Unidades Cicloxa =
$$\frac{\text{Integral CH}_2\text{-CH}_2 + \text{Integral CH}+ \text{ Integral NCH}_2\text{CH}_2}{\text{Nº de protones de CH}_2\text{-CH}_2 + \text{CH}+\text{NCH}_2\text{CH}_2}$$
- Unidades Cicloxa =
$$\frac{99.608 + (23.907 + 0.909) + (95.247 + 2.999)}{4+1+4}$$
- Unidades Cicloxa =
$$\frac{222.67}{9} = 24.741$$

Integrales correspondientes a las unidades de Clorometilestireno (CMS):

$$\blacksquare \text{ Unidades}_{\text{CMS}} = \frac{\text{Integral CH}_2 + \text{Integral CH}+ \text{Integral CH}_{\text{aromático}}}{\text{Nº de protones de } \text{CH}_2 + \text{CH}+\text{CH}_{\text{aromático}}}$$

$$\blacksquare \text{ Unidades}_{\text{CMS}} = \frac{(1.001+1.045)+1.00+3.852}{2+1+4}$$

$$\blacksquare \text{ Unidades}_{\text{CMS}} = \frac{6.898}{7} = 0.9854$$

Grado de polimerización (n):

$$\blacksquare n = \frac{\text{Unidades de Cicloxa}}{\text{Unidades de CMS}}$$

$$\blacksquare n = \frac{24.741}{0.9854}$$

$$\blacksquare n = 25$$

ANEXO V

CÁLCULO DEL CONTENIDO MOLAR DE LOS HIDROGELES

V.1. Porcentajes del macromonómero (MKC) en el hidrogel HGSD-1 utilizando $^1\text{H-RMN}$

De la figura 23 del capítulo 3 inciso 3.8:

Sean "X" las unidades del macromonómero con un grado de polimerización n=25, sean "Y" las unidades de AAm y sean "Z" las unidades de NaAc.

De la Figura 23, del capítulo 3: Entre el 3.1 a 4.1 ppm se tiene una señal correspondiente a 4 hidrógenos con una integral = 4 que corresponde al grupo NCH_2CH_2 del macromonómero,

Además entre 2 a 2.7 ppm se tiene una señal con una integral = 4.065 correspondiente a la señal de los grupos CH de la AAm y AcNa ,que se superponen.

- a. $25 \times 4 \times X = 4$ (para el MKC)
- b. $1 \times (Y+Z) = 4.065$ (para AAm +AcNa)

Dividiendo a entre b tenemos :

$$\text{c. } \frac{25 \times 4 \times X}{1 \times (Y+Z)} = \frac{4}{4.065}$$

$$\text{d. } (Y+Z) = 101.625 (X)$$

Hallando el porcentaje de MKC:

$$e. \%MKC = \frac{X}{X+(Y+Z)} \times 100$$

Reemplazando d en e tenemos:

$$f. \%MKC = 0.97$$

Porcentaje de (AAm +AcNa):

$$g. \% (AAm +AcNa) = 100 - \%MKC$$

$$h. \% (AAm +AcNa) = 100 - 0.97$$

$$i. \% (AAm +AcNa) = 99.03\%$$

Se tiene que para el Hidrogel HGSD-1:

$$\%MKC = 0.97 \text{ y } \% (AAm +AcNa) = 99.03\%$$

De forma similar utilizando la figura 24 (Capítulo 3, inciso 3.8) para HGSD-2 obtenemos los siguientes valores:

$$\%MKC = 1.3 \text{ y } \% (AAm +AcNa) = 98.7$$

V.2. Hallando los porcentajes molares teóricos de monómeros en el hidrogel

A partir de las concentraciones molares del macromonómero (MKC), acrilamida (Aam) y acrilato de sodio (AcNa), mostrados en Tabla 3 del capítulo 3; se hallan los moles totales teóricos del HGSD-1, excluyendo a la bisacrilamida:

Moles totales= moles de MK+ moles AAm+ moles AcNa

$$\text{Moles totales} = 0.057 + 1.41 + 2.82 = 4.287$$

Porcentaje de MKC en HGSD-1:

- $\% \text{MKC} = \frac{\text{moles de MK}}{\text{moles totales}} \times 100$

- $\% \text{MKC} = \frac{0.057}{4.287} \times 100 = 1.3$

Porcentaje de (AAm +AcNa):

- $\% (\text{AAm} + \text{AcNa}) = 100 - \% \text{MKC}$
- $\% (\text{AAm} + \text{AcNa}) = 100 - 1$
- $\% (\text{AAm} + \text{AcNa}) = 98.7\%$

Moles totales teóricas del HGSD-2, excluyendo a la bisacrilamida:

- Moles totales= moles de MKC+ moles AAm+ moles AcNa
- Moles totales= $0.069 + 1.64 + 1.86 = 3.569$

Entonces los porcentajes teóricos de MKC, AAm y AcNa en HGSD-2 son:

- $\% \text{MKC} = 1.9$ y $\% (\text{AAm} + \text{AcNa}) = 98.1\%$

ANEXO VI

CÁLCULO DEL GRADO DE ABSORCIÓN DE AGUA (Q_{eq}) PARA LOS HIDROGELES

Para el cálculo del Q_{eq} se utilizó la ecuación 3 mostrada en el capítulo 3 inciso 3.4, en la tabla 11 se muestran todos los datos necesarios para obtener el Q_{eq} .

Tabla 11. Grados de absorción en equilibrio.

Hidrogel	W_s	W_d	Q_{eq}
HGS1-II	1.07	0.047	22
HGS-4	0.248	0.03	7
HGS-6	0.721	0.051	13
HGS-7	1.18	0.104	10
HGS-8	0.758	0.092	7
HGSD-1	0.5192	0.0073	70
HGSD-2	0.3962	0.0066	59
HGSD-3	0.318	0.0069	45
HGSD-4	0.2521	0.0057	43
HGSD-5	0.7379	0.0076	96

Donde:

W_s : Peso de la muestra hinchada en agua.

W_d : Peso de la muestra seca.

Ejemplo de cálculo, para el hidrogel HGS1-II tenemos:

$$\blacksquare \quad Q_{eq} = \frac{1.07 - 0.047}{0.047}$$

- $Q_{eq} = 21.77 \approx 22$

ANEXO VII

VII.1. Grados de absorción y porcentaje de contracción a diferentes valores de pH.

Donde los valores de Q se obtuvieron con la ecuación de Q_{eq} en el ANEXO VI. Todos los valores del % de contracción negativos significan que los hidrogeles no se han contraído, sino que se han hinchado en agua.

Tabla 12. Sensibilidad a los cambios de pH de todos los hidrogeles HGS.

Hidrogel	W_d^1 (g)	W_s^2 (g)	pH	Q	% Peso ³	% contracción
HGS1-II	0.016	0.203	2	11.7	37	63
		0.552	5	33.5	100	0
		0.738	12	45	134	-34
HGS-4	0.046	0.265	2	4.8	62.5	37.5
		0.424	5	8.2	100	0
		0.535	12	10.6	126	-26
HGS-6	0.042	0.318	2	6.6	51	49
		0.620	5	13.8	100	0
		0.637	12	14.2	103	-3
HGS-7	0.028	0.202	2	6.2	62	38
		0.327	5	10.7	100	0
		0.342	12	11.2	105	-5
HGS-8	0.037	0.273	2	6.4	79	21
		0.345	5	8.3	100	0
		0.356	12	8.6	103	-3

1. W_s = Peso del hidrogel hinchado
2. W_d = Peso del hidrogel seco
3. %Peso= Porcentaje de peso remanente

Tabla 13. Sensibilidad a los cambios de pH del hidrogel HGSD-1.

HGSD-1				
pH	Ws ¹ (g)	Q	% Peso ²	% Contracción
2	0.0424	4.5	31	69
3	0.0454	4.9	33	67
4	0.0712	8.2	52	48
5	0.1095	13.2	79	21
6	0.1379	16.90	100	0
7	0.165	20.4	120	-20
8	0.1952	24.4	142	-42
9	0.1837	22.9	133	-33
10	0.1704	21.1	124	-24

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0077g

1. Ws= Peso del hidrogel hinchado en agua.
2. %Peso= Porcentaje de peso remanente del hidrogel.

Tabla 14. Sensibilidad a los cambios de pH del hidrogel HGSD-2.

HGSD-2				
pH	Ws ¹ (g)	Q	% Peso ²	% Contracción
2	0.0276	3.1	23	77
3	0.0307	3.6	26	74
4	0.0574	7.6	48	52
5	0.091	12.6	77	23
6	0.1187	16.7	100	0
7	0.14	19.9	118	-18
8	0.1652	23.7	139	-39
9	0.1571	22.4	132	-32
10	0.1473	21	124	-24

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0067g

1. Ws= Peso del hidrogel hinchado en agua.
2. %Vol= Porcentaje del peso remanente del hidrogel.

Tabla 15. Sensibilidad a los cambios de pH del hidrogel HGSD-3.

HGSD-3				
pH	W _s ¹ (g)	Q	% Peso ²	% Contracción
2	0.0232	2.3	19	81
3	0.0253	2.65	21	79
4	0.0541	6.6	44	56
5	0.0917	11.9	75	25
6	0.1218	16.2	100	0
7	0.1453	19.5	119	-19
8	0.1748	23.6	143.5	-44
9	0.1639	22.1	135	-35
10	0.1544	20.7	127	-27

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0071g

1. W_s= Peso del hidrogel hinchado en agua.
2. %Vol= Porcentaje de peso remanente del hidrogel.

Tabla 16. Sensibilidad a los cambios de pH del hidrogel HGSD-4.

HGSD-4				
pH	W _s ¹	Q	% Peso ²	% Contracción
2	0.0121	1.0	12	88
3	0.0127	1.2	13	87
4	0.034	4.8	34	66
5	0.0698	10.8	70	30
6	0.0995	15.9	100	0
7	0.1204	19.4	121	-21
8	0.1421	23.1	143	-43
9	0.1308	21.2	131.5	-31
10	0.1183	19	119	-19

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0059g

1. W_s= Peso del hidrogel hinchado en agua.
2. %Vol= Porcentaje de peso remante del hidrogel.

Tabla 17. sensibilidad al pH del hidrogel HGSD-5.

HGSD-5				
pH	W _s ¹ (g)	Q	% Peso ²	% Contracción
2	0.023	1.3	8	92
3	0.0254	1.5	9	91
4	0.094	8.3	34.5	65
5	0.2094	19.7	77	23
6	0.2724	26	100	0
7	0.3288	31.6	121	-21
8	0.3871	37.3	142	-42
9	0.3572	34.4	131	-31
10	0.3214	30.8	118	-18

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0101 g.

1. W_s= Peso del hidrogel hinchado en agua.
2. %Vol= Porcentaje del peso remanente del hidrogel.

VII.2. Cálculo de la contracción de los hidrogeles por la variación del pH.

Para el cálculo del porcentaje del volumen remanente del hidrogel se utilizó la siguiente ecuación

- % Volumen remanente = 100 % X (V_s/V_{ref})

Donde:

- V_s= Volumen contraído del hidrogel
- V_{ref}= Volumen inicial del hidrogel

En las mediciones de pH-sensibilidad y termosensibilidad se asumió que el peso es proporcional al volumen del hidrogel, entonces tenemos:

- % Porcentaje de peso remanente = 100 % X (W_s/W_{ref})

Donde:

- W_s = Peso del hidrogel contraido
- W_{ref} = Peso inicial del hidrogel

Para el cálculo del porcentaje de contracción se utiliza la siguiente ecuación.

- % Contracción = $100\% - (\% \text{ peso remanente})$

Ejemplo: Hidrogel HGSD-5 a pH=8 utilizando como referencia el hidrogel a pH=6 (100%).

- % Porcentaje de peso remanente = $100 \% \times (0.3871 \text{ g} / 0.2724 \text{ g})$
- % Porcentaje de peso remanente = 142 %

Cálculo del porcentaje de contracción.

- % Contracción = $100\% - 142\%$
- % Contracción= - 42 %

Nota: Un porcentaje de volumen remanente mayor al 100% indica que el hidrogel se ha hinchado y entonces un porcentaje de contracción negativo indica que el hidrogel se expandió en lugar de contraerse.

ANEXO VIII

TABLAS DE TERMOSENSIBILIDAD A DIFERENTES TEMPERATURAS

Los valores de Q fueron obtenidos con la ecuación 3, con la que se obtuvo Q_{eq} en el ANEXO V se observa un ejemplo.

Donde se usan los siguientes símbolos para las tablas 18 a 38:

T= Temperatura en °C.

W_s = Peso del hidrogel hinchado.

W_d = Peso del hidrogel seco.

% Peso =Porcentaje de peso remanente.

%Cont=Porcentaje de contracción.

Tabla 18. Sensibilidad a los cambios de temperatura de todos los hidrogeles HGS.

Hidrogel	W_d (g)	W_s (g)	T (°C)	Q	% Peso	% Cont
HGS1-II	0.02	0.73	21	35	100	0
		0.649	47	31.45	89	11
		0.593	60	28.7	81	19
HGS-4	0.024	0.73	21	29.4	100	0
		0.724	47	29.2	99.2	0.8
		0.682	60	27.4	93.4	6.6
HGS-6	0.026	0.337	21	12	100	0
		0.331	47	11.7	98.2	1.8
		0.321	60	11.3	95	5
HGS-7	0.041	0.419	21	9.22	100	0
		0.42	47	9.24	100.2	-0.2
		0.42	60	9.24	100.2	-0.2
HGS-8	0.03	0.265	21	7.9	100	0
		0.185	47	5.2	69.8	30.2
		0.133	60	3.43	50	50

Tabla 19. Termosensibilidad del HGSD-1 a un pH=3.

pH=3				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.0407	5.36	100	0
10	0.0404	5.31	99	1
15	0.0397	5.20	98	2
20	0.0388	5.06	95	5
25	0.0377	4.89	93	7
30	0.0362	4.66	89	11
40	0.0348	4.44	86	14
45	0.0345	4.39	85	15
50	0.0329	4.14	81	19

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0064 g.

Tabla 20. Termosensibilidad del HGSD-1 a un pH=4.

pH=4				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.0602	15.27	100	0
10	0.0595	15.08	99	1
15	0.0586	14.84	97	3
20	0.057	14.40	95	5
25	0.0544	13.70	90	10
30	0.0505	12.65	84	16
35	0.0467	11.62	78	22
40	0.0438	10.84	73	27
45	0.0422	10.40	70	30
50	0.0415	10.22	69	31

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0037 g.

Tabla 21. Termosensibilidad del HGSD-1 a un pH=5.

pH=5				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.1176	36.94	100	0
10	0.117	36.74	99	1
15	0.115	36.10	98	2
20	0.1125	35.29	96	4
25	0.109	34.16	93	7
30	0.1028	32.16	87	13
35	0.0993	31.03	84	16
40	0.0963	30.06	82	18
45	0.0924	28.81	79	21
50	0.0849	26.39	72	28

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0031 g.

Tabla 22. Termosensibilidad del HGSD-1 a un pH=6.

pH=6				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.7897	89.77	100	0
10	0.6629	75.20	84	16
15	0.645	73.14	82	18
20	0.64	72.56	81	19
25	0.62	70.26	79	21
30	0.6	67.97	76	24
35	0.57	64.52	72	28
40	0.56	63.37	71	29
45	0.55	62.22	70	30
50	0.54	61.07	68	32

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0087 g.

Tabla 23. Termosensibilidad del HGSD-2 a un pH=3.

pH=3				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.0493	5.09	100	0
10	0.0485	4.99	98	2
15	0.0476	4.88	97	3
20	0.0462	4.70	94	6
25	0.0426	4.26	86	14
30	0.0404	3.99	82	18
35	0.0377	3.65	76	24
40	0.0352	3.35	71	29
45	0.0338	3.17	69	31
50	0.0329	3.06	67	33

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0081 g.

Tabla 24. Termosensibilidad del HGSD-2 a un pH=4.

pH=4				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.1075	14.58	100	0
10	0.1066	14.45	99	1
15	0.104	14.07	97	3
20	0.0998	13.46	93	7
25	0.0946	12.71	88	12
30	0.082	10.88	76	24
35	0.0703	9.19	65	35
40	0.063	8.13	59	41
45	0.06	7.70	56	44
50	0.0576	7.35	54	46

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0069 g.

Tabla 25. Termosensibilidad del HGSD-2 a un pH=5.

pH=5.				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.1745	32.56	100	0
10	0.1738	32.42	100	0
15	0.1713	31.94	98	2
20	0.1667	31.06	96	4
25	0.162	30.15	93	7
30	0.1495	27.75	86	14
35	0.142	26.31	81	19
40	0.1318	24.35	76	24
45	0.1218	22.42	70	30
50	0.1148	21.08	66	34

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0052 g.

Tabla 26. Termosensibilidad del HGSD-2 a un pH=6.

pH=6				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.7572	69.11	100	0
10	0.7336	66.93	97	3
15	0.685	62.43	90	10
20	0.6261	56.97	83	17
25	0.603	54.83	80	20
30	0.5721	51.97	76	24
35	0.54	49.00	71	29
40	0.5298	48.06	70	30
45	0.5194	47.09	69	31
50	0.5168	46.85	68	32

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0108 g.

Tabla 27. Termosensibilidad del HGSD-3 a un pH=3.

pH=3				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.045	5.08	100	0
10	0.0428	4.78	95	5
15	0.038	4.14	84	16
20	0.0326	3.41	72	28
25	0.0288	2.89	64	36
30	0.0264	2.57	59	41
35	0.0249	2.36	55	45
40	0.0239	2.23	53	47
45	0.0227	2.07	50	50
50	0.0215	1.91	48	52

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0074 g.

Tabla 28. Termosensibilidad del HGSD-3 a un pH=4.

pH=4				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.102	14.22	100	0
10	0.0984	13.69	96	4
15	0.0947	13.13	93	7
20	0.0876	12.07	86	14
25	0.0792	10.82	78	22
30	0.0663	8.90	65	35
35	0.059	7.81	58	42
40	0.053	6.91	52	48
45	0.0509	6.60	50	50
50	0.0495	6.39	49	51

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0067 g.

Tabla 29. Termosensibilidad del HGSD-3 a un pH=5.

pH=5				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.1495	27.21	100	0
10	0.1466	26.66	98	2
15	0.1414	25.68	95	5
20	0.1317	23.85	88	12
25	0.1205	21.74	81	19
30	0.1085	19.47	73	27
35	0.1013	18.11	68	32
40	0.0935	16.64	63	37
45	0.0867	15.36	58	42
50	0.0833	14.72	56	44

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0053 g.

Tabla 30. Termosensibilidad del HGSD-3 a un pH=6.

pH=6				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.827	57.65	100	0
10	0.7581	52.77	92	8
15	0.7137	49.62	86	14
20	0.6807	47.28	82	18
25	0.653	45.31	79	21
30	0.5796	40.11	70	30
35	0.418	28.65	51	49
40	0.3873	26.47	47	53
45	0.3871	26.45	47	53
50	0.3803	25.97	46	54

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0141 g.

Tabla 31. Termosensibilidad del HGSD-4 a un pH=3.

pH=3.				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.038	5.44	100	0
10	0.0326	4.53	86	14
15	0.0216	2.66	57	43
20	0.0156	1.64	41	59
25	0.0136	1.31	36	64
30	0.0127	1.15	33	67
35	0.0125	1.12	33	67
40	0.0123	1.08	32	68
45	0.012	1.03	32	68
50	0.0118	1.00	31	69

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0059 g.

Tabla 32. Termosensibilidad del HGSD-4 a un pH=4.

pH=4.				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.09945	24.50	100	0
10	0.09755	24.01	98	2
15	0.0878	21.51	88	12
20	0.0673	16.26	68	32
25	0.0376	8.64	38	62
30	0.026	5.67	26	74
35	0.0185	3.74	19	81
40	0.0173	3.44	17	83
45	0.0167	3.28	17	83
50	0.0156	3.00	16	84

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0039 g.

Tabla 33. Termosensibilidad del HGSD-4 a un pH=5.

pH=5.				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.1304	38.52	100	0
10	0.1285	37.94	99	1
15	0.1181	34.79	91	9
20	0.1022	29.97	78	22
25	0.0886	25.85	68	32
30	0.0745	21.58	57	43
35	0.0659	18.97	51	49
40	0.0556	15.85	43	57
45	0.0469	13.21	36	64
50	0.0423	11.82	32	68

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0033 g.

Tabla 34. Termosensibilidad del HGSD-4 a un pH=6.

pH=6.				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.8607	60.92	100	0
10	0.8092	57.22	94	6
15	0.7045	49.68	82	18
20	0.6058	42.58	70	30
25	0.5678	39.85	66	34
30	0.544	38.14	63	37
35	0.4954	34.64	58	42
40	0.38	26.34	44	56
45	0.2218	14.96	26	74
50	0.1908	12.73	22	78

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0139 g.

Tabla 35. Termosensibilidad del HGSD-5 a un pH=3.

pH=3				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.0319	1.36	100	0
10	0.0301	1.23	94	6
15	0.0296	1.19	93	7
20	0.0286	1.12	90	10
25	0.0283	1.10	89	11
30	0.0268	0.99	84	16
35	0.0267	0.98	84	16
40	0.0269	0.99	84	16
45	0.027	1.00	85	15
50	0.0269	0.99	84	16

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0135 g.

Tabla 36. Termosensibilidad del HGSD-5 a un pH=4.

pH=4				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.1319	17.58	100	0
10	0.1275	16.96	97	3
15	0.1185	15.69	90	10
20	0.113	14.92	86	14
25	0.1103	14.54	84	16
30	0.1044	13.70	79	21
35	0.1038	13.62	79	21
40	0.1006	13.17	76	24
45	0.0966	12.61	73	27
50	0.093	12.10	71	29

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0071 g.

Tabla 37. Termosensibilidad del HGSD-5 a un pH=5.

pH=5				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.2526	48.53	100	0
10	0.2376	45.59	94	6
15	0.231	44.29	91	9
20	0.229	43.90	91	9
25	0.2236	42.84	89	11
30	0.2174	41.63	86	14
35	0.2076	39.71	82	18
40	0.2044	39.08	81	19
45	0.1953	37.29	77	23
50	0.1857	35.41	74	26

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0051 g.

Tabla 38. Termosensibilidad del HGSD-5 a un pH=6.

pH=6				
T (°C)	W	Q	% vol	% Cont.
5	0.25	103.17	100	0
10	0.2098	86.42	84	16
15	0.2019	83.13	81	19
20	0.2022	83.25	81	19
25	0.1982	81.58	79	21
30	0.1972	81.17	79	21
35	0.197	81.08	79	21
40	0.1964	80.83	79	21
45	0.1961	80.71	78	22
50	0.1954	80.42	78	22

Para todos estos valores el peso de la muestra seca es de 0.0024 g.

ANEXO IX

ESPECTROS FTIR DE LOS HIDROGELES.

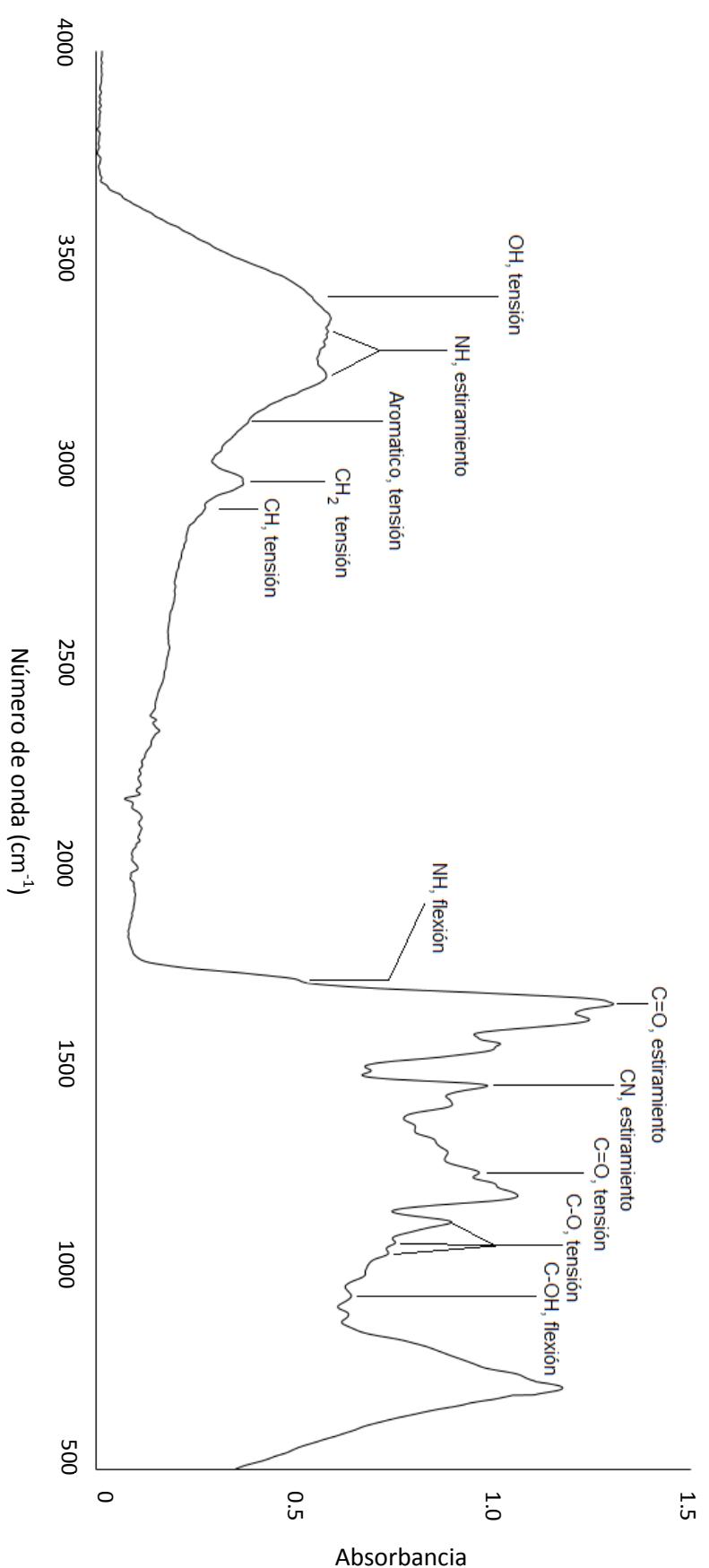


Figura 29. Espectro FTIR del hidrogel HGs1-II.

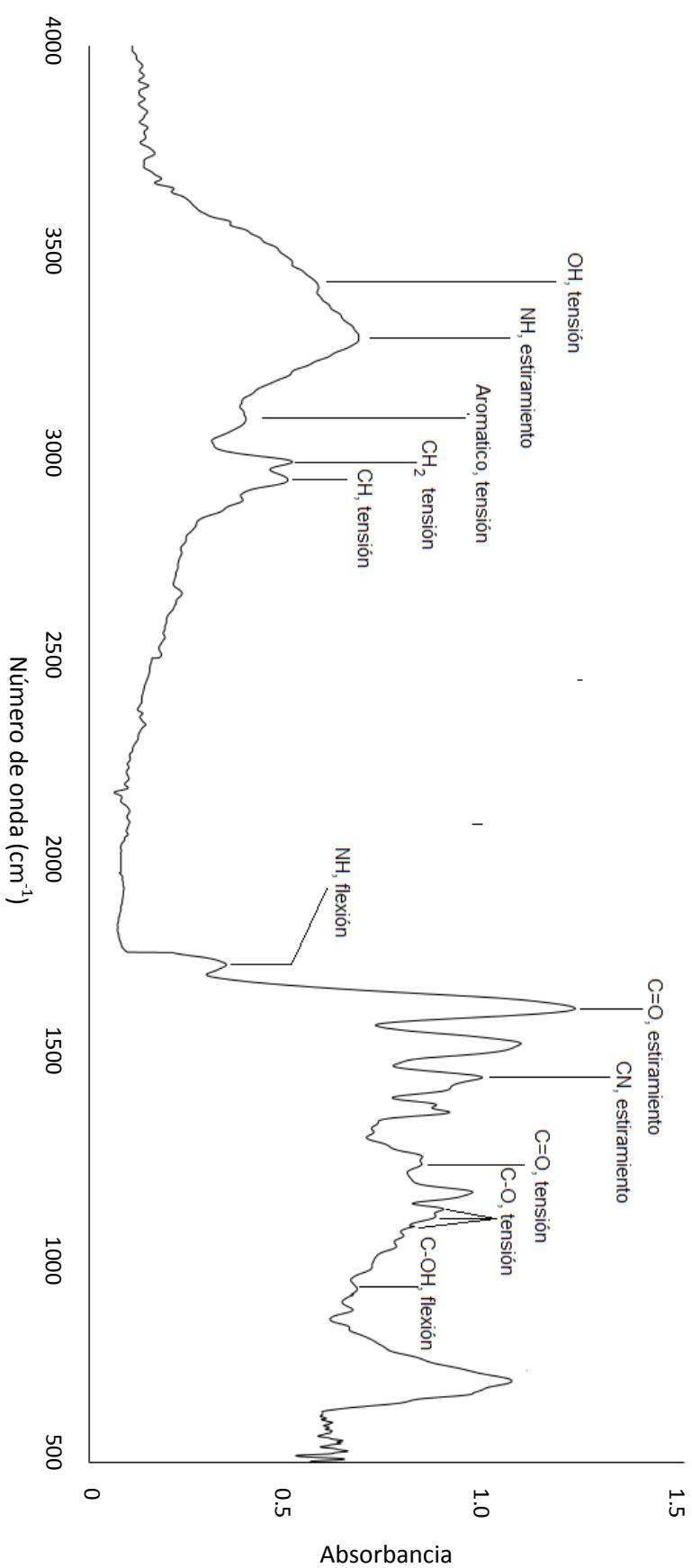


Figura 30. Espectro FTIR del hidrogel HGS-4.

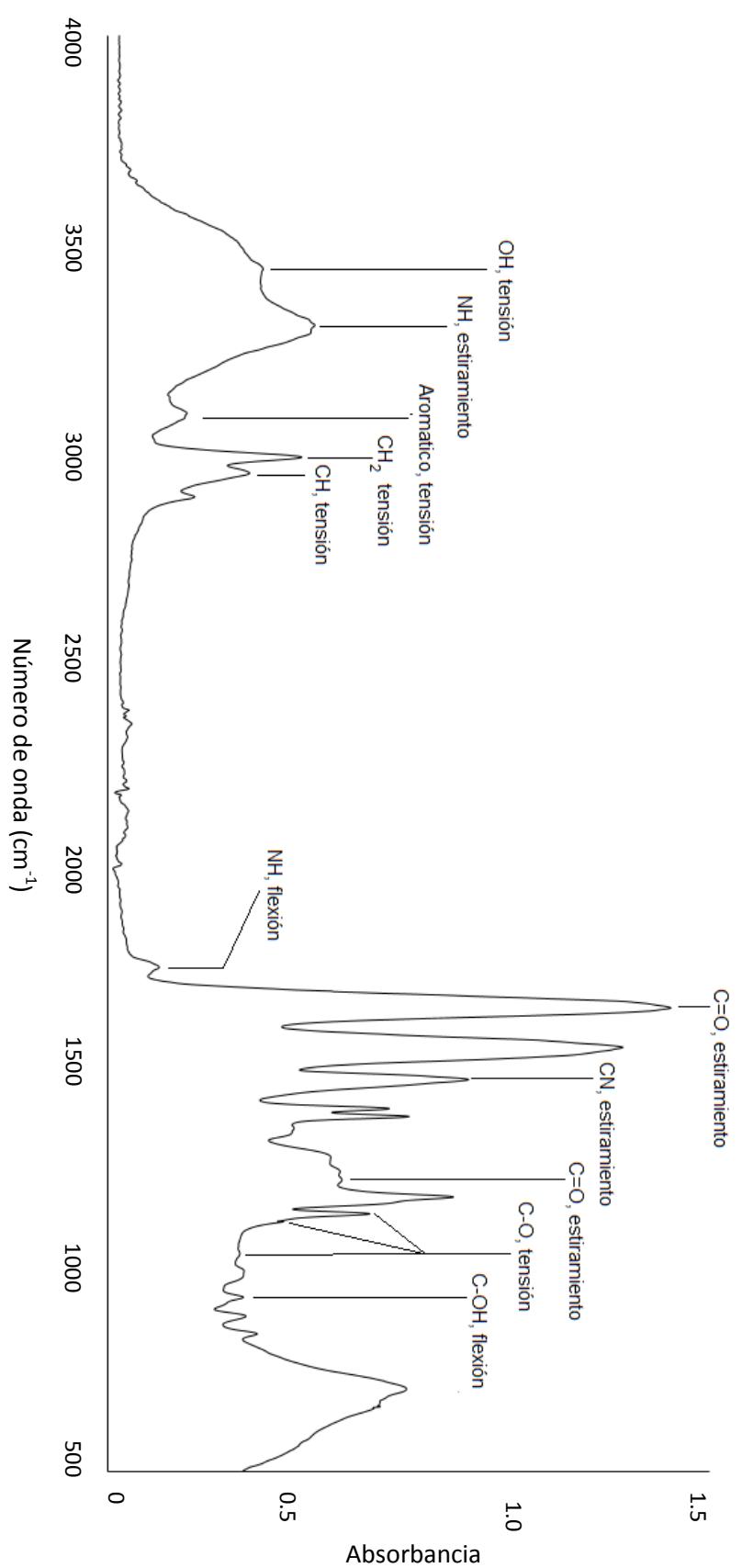


Figura 31. Espectro FTIR del hidrogel HGS-8.

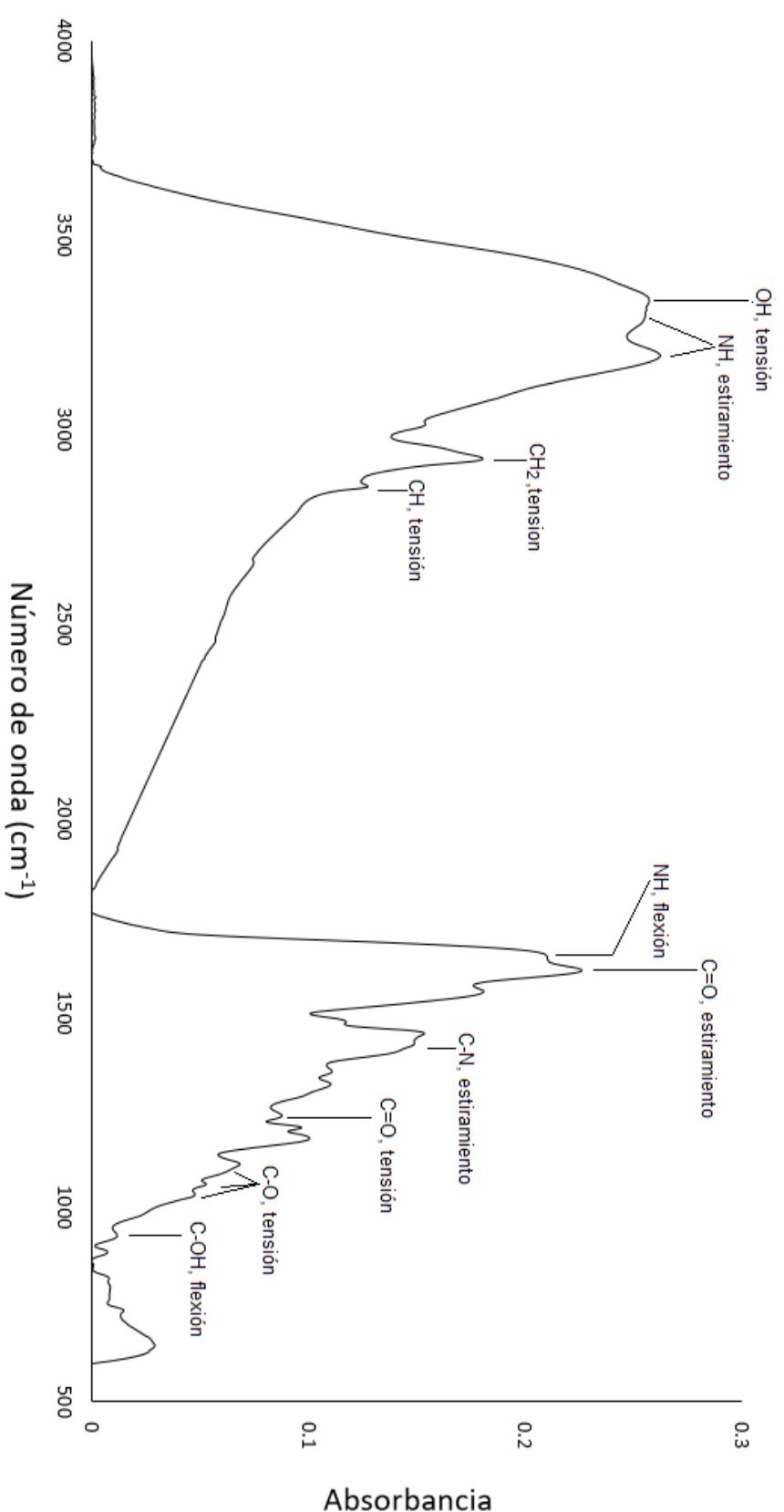


Figura 32. Espectro FTIR del hidrogel HGSD-1.

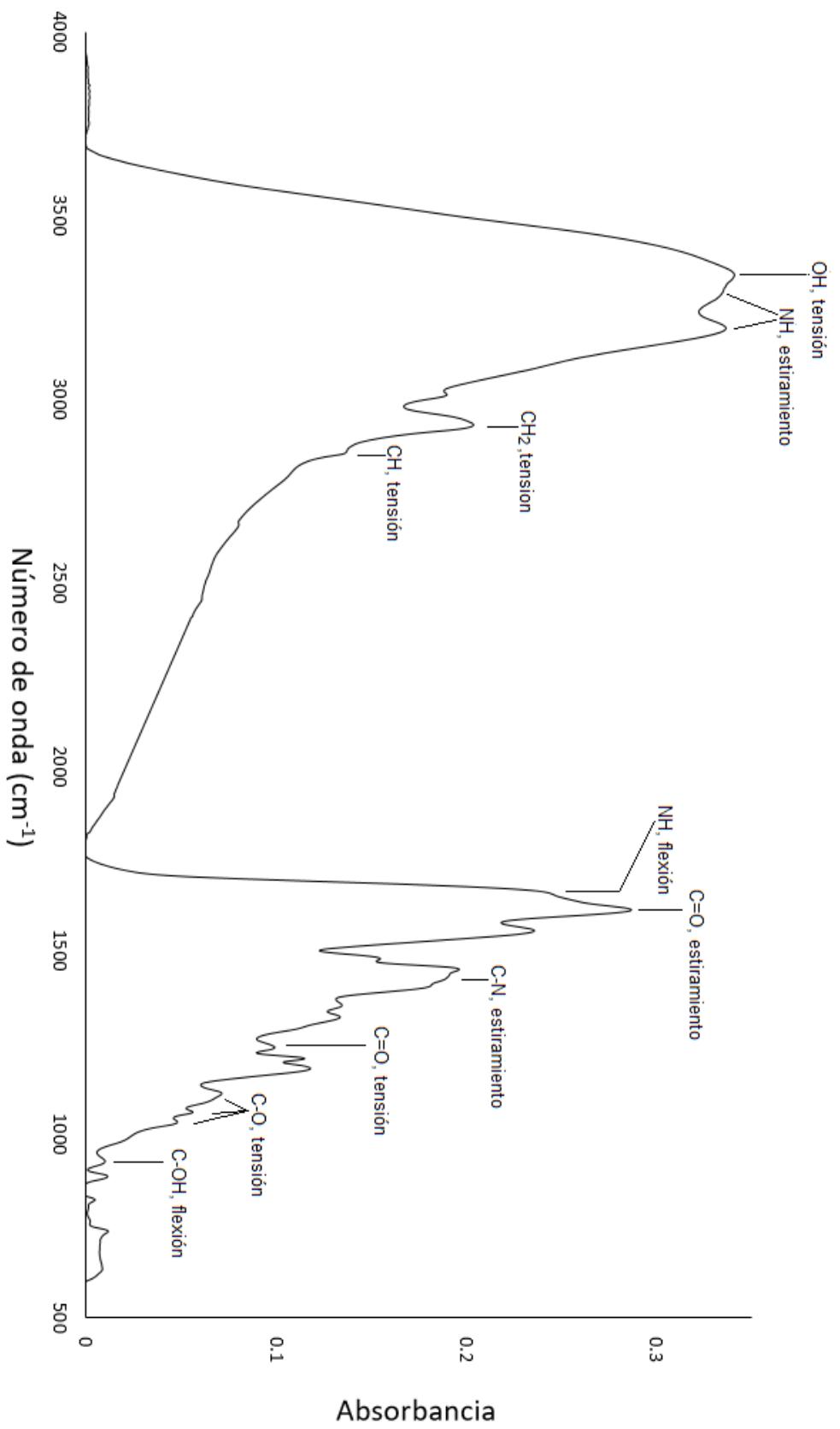


Figura 33. Espectro FTIR del hidrogel HGSD-2.

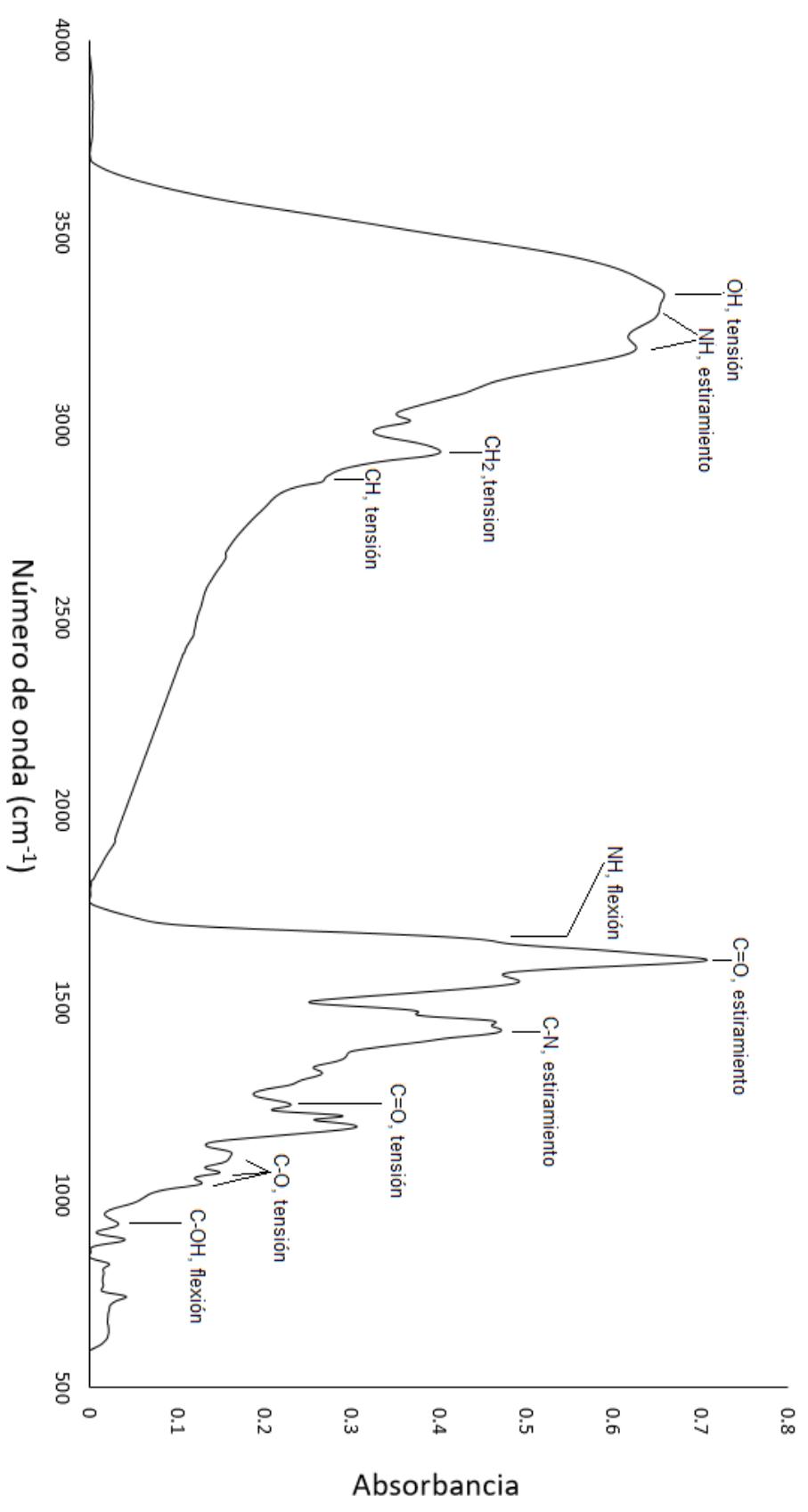


Figura 34. Espectro FTIR del hidrogel HGSD-3.

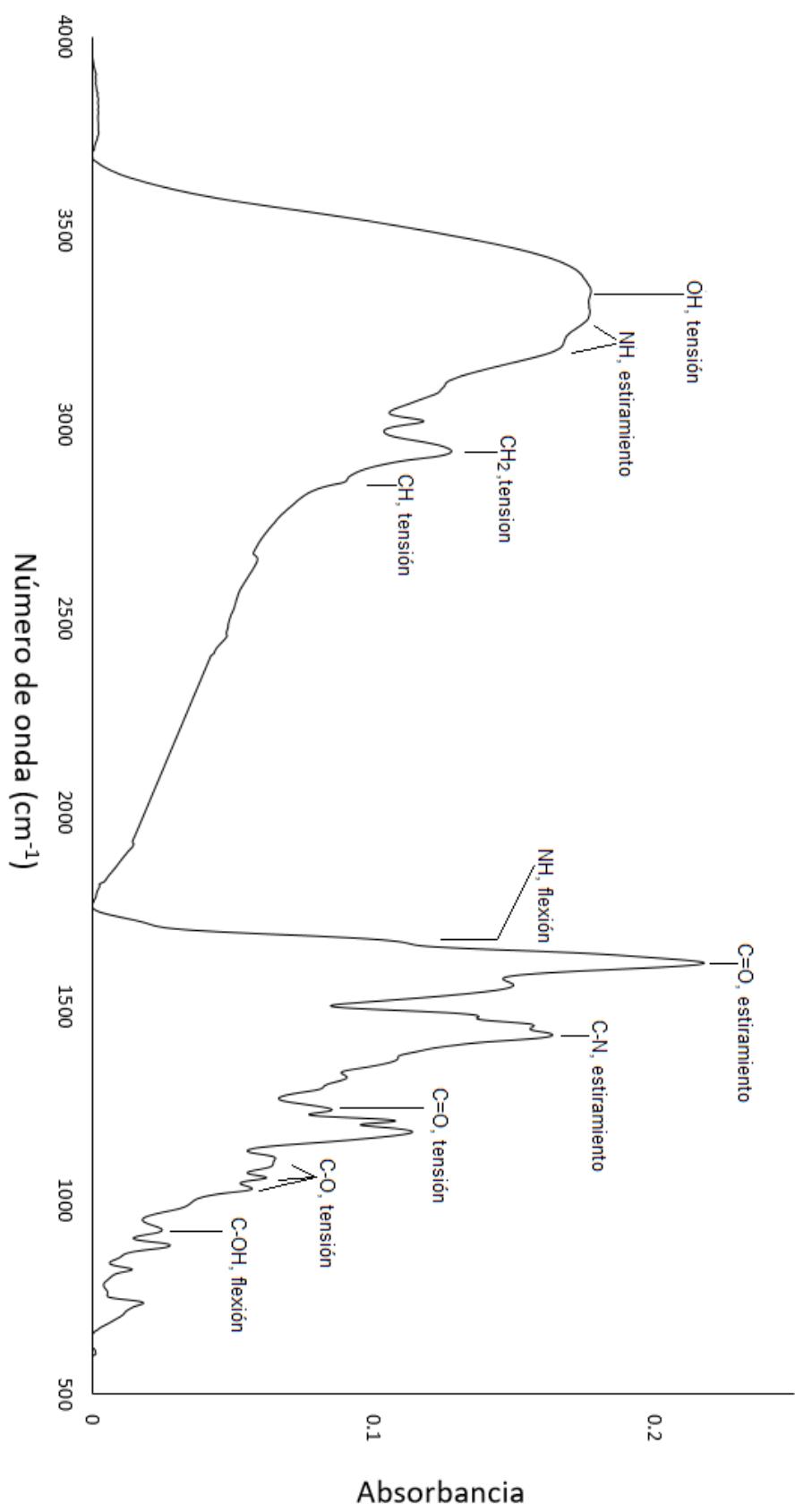


Figura 35. Espectro FTIR del hidrogel HGSD-4.

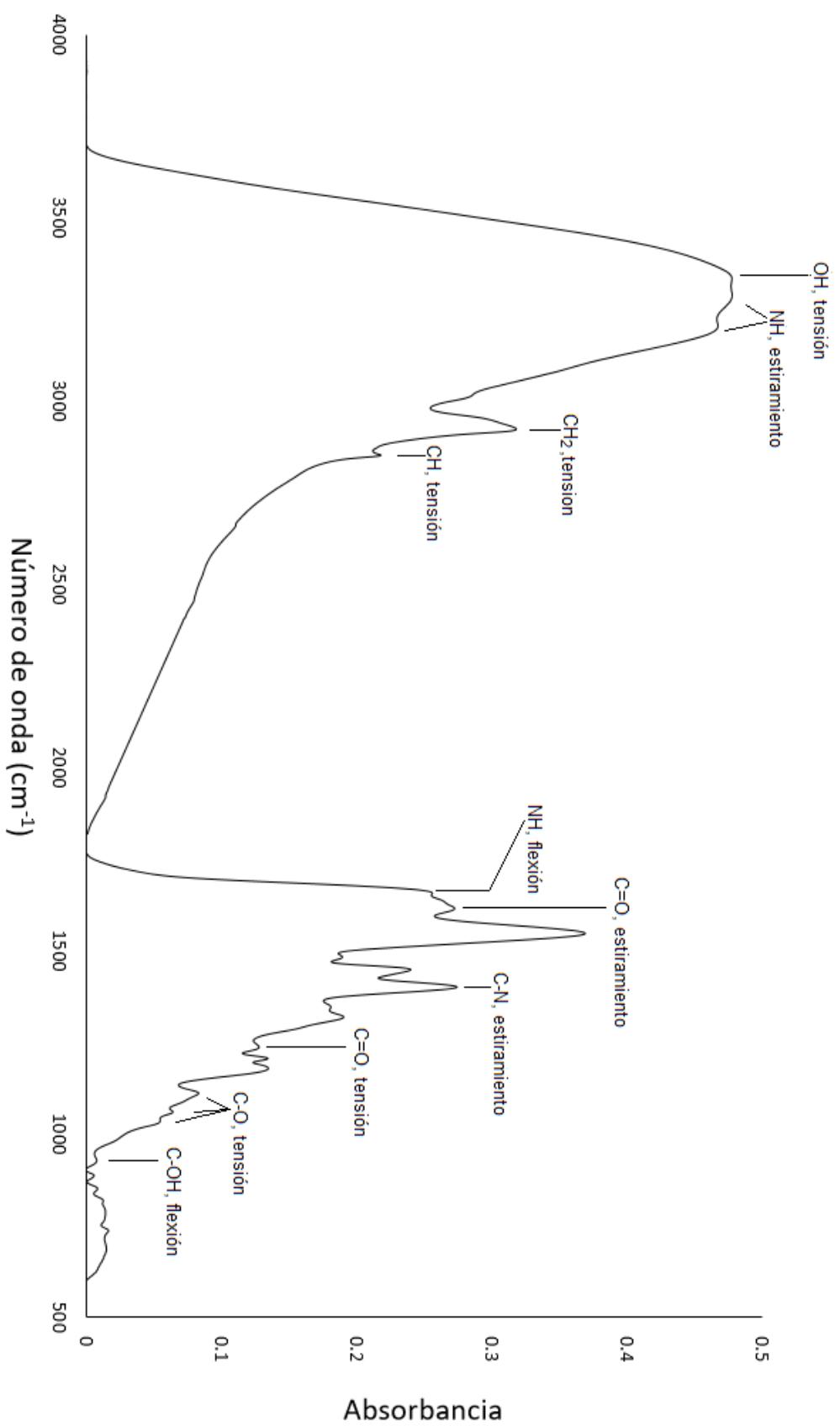


Figura 36. Espectro FTIR del hidrogel HGSD-5.

ANEXO X

FOTOGRAFÍAS DE LA PARTE EXPERIMENTAL DE LA TESIS.



Figura 37. Evaporador rotatorio utilizado para purificar el monómero y macromonómero, Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.



Figura 38. Sistema de reacción utilizado para síntesis del monómero 2-Ciclopropil-2-oxazolia (Cicloxa), Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.



Figura 39. A. Preparación del sistema de reacción para la síntesis del macromonómero; B. Sistema de reacción para la síntesis del macromonómero, Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.

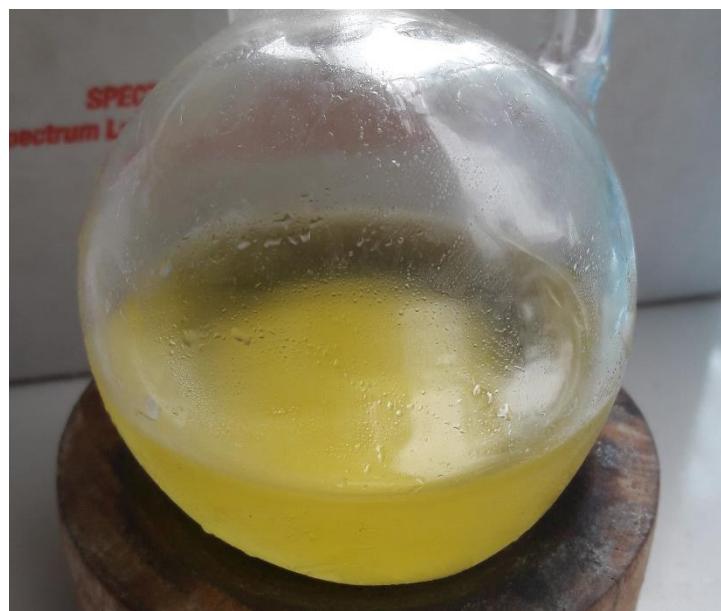


Figura 40. Macromonómero de Poli(2-ciclopropil-2-oxazolina) en solución antes de ser purificado, Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.



Figura 41. Macromonómero de Poli(2-ciclopropil-2-oxazolina) purificado y seco, Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.

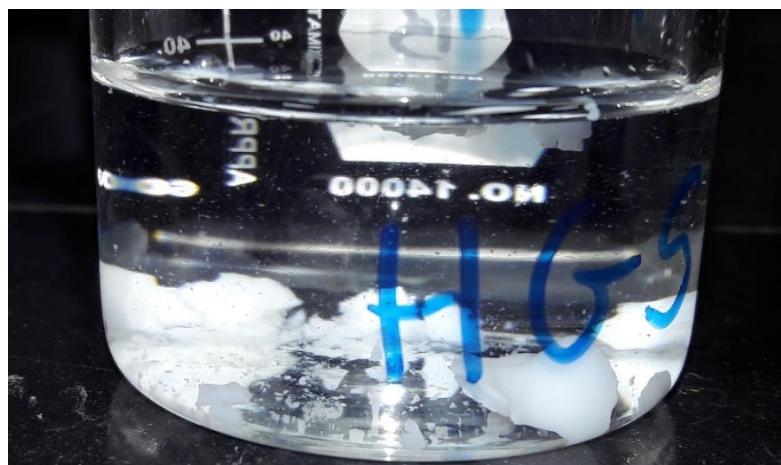


Figura 42. Hidrogeles HGS, Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.



Figura 43. Sistema para síntesis de hidrogeles HGSD, Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles del IPF.

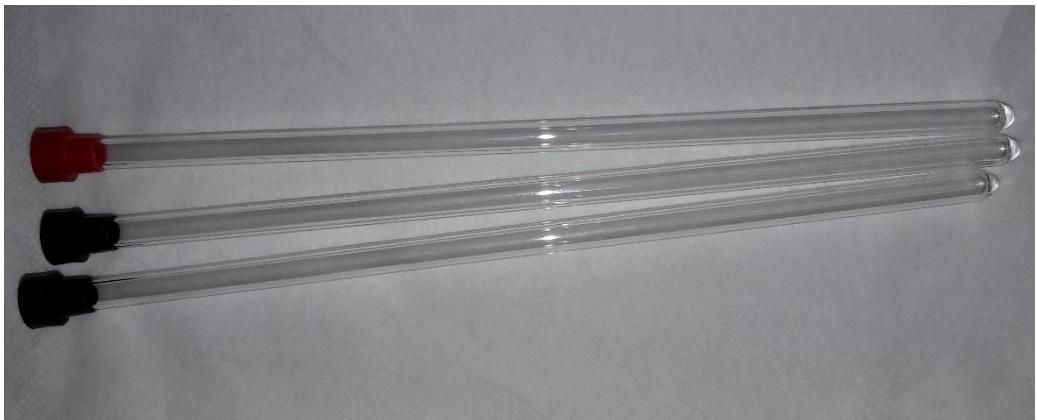


Figura 44. Tubos de RMN utilizados como moldes de los hidrogeles HGSD, Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles del IPF.

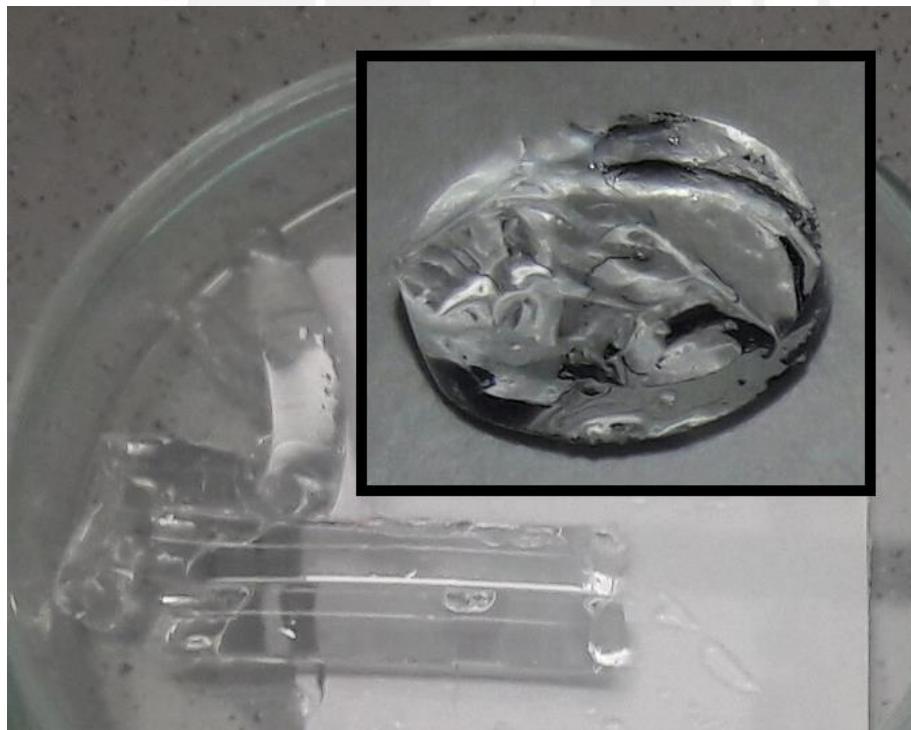


Figura 45. Hidrogeles HGSD (totalmente transparentes), Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles del IPF.



Figura 46. Baño termostático para mediciones de la termosensibilidad de los hidrogeles HGSD, Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles del IPF.

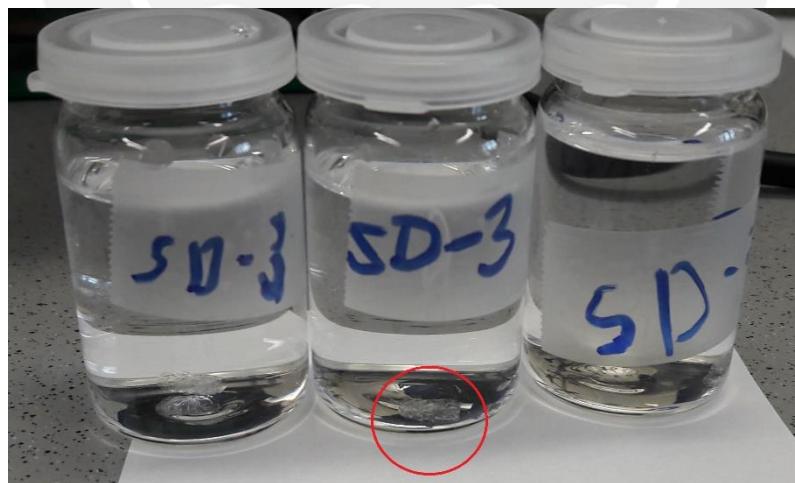


Figura 47. Hidrogeles HGSD-3 en pH=3, fuertemente contraídos, Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles del IPF.

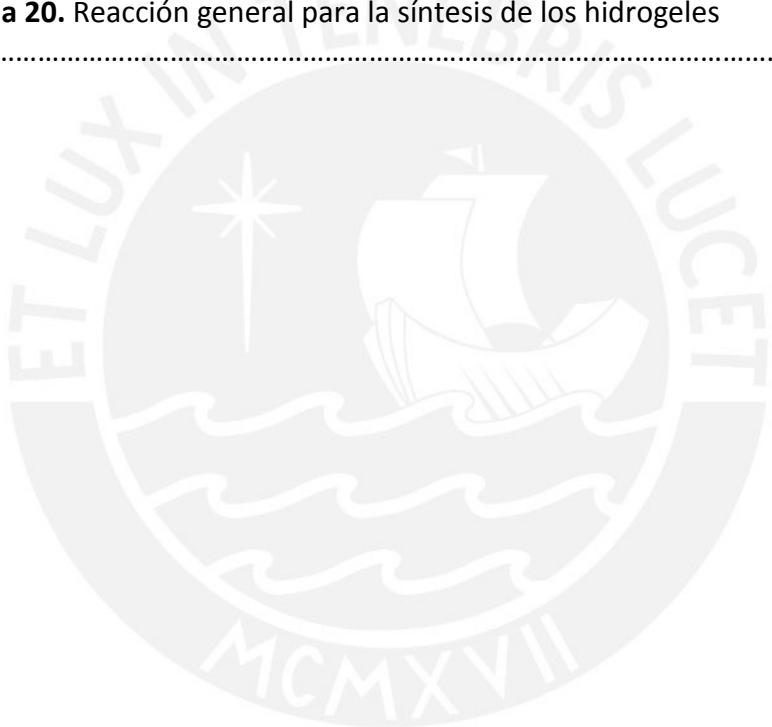


Figura 48. Estufa al vacío utilizado para secado de hidrogeles, Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles del IPF.

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Forma generalizada de la reacción de nitrilos con amino alcoholes....	3
Esquema 2. Forma generalizada de la reacción de ciclación de haloamidas.....	3
Esquema 3. Forma generalizada de la reacción de ciclación de hidroxiamidas.....	4
Esquema 4. Forma generalizada de la reacción.....	4
Esquema 5. Forma generalizada de la reacción de Isomerización de N-acilaziridinas.....	5
Esquema 6. Forma generalizada de la reacción de nitrilos con epóxidos.....	5
Esquema 7. Representación esquemática de la polimerización por apertura de anillo catiónico.....	7
Esquema 8. Mecanismo de polimerización tipo covalente.....	8
Esquema 9. Mecanismo de polimerización tipo iónico.....	9
Esquema 10. Representación esquemática de la polimerización del ácido acrílico y el acrilato de sodio.....	16
Esquema 11. Polimerización del tercbutilacrilato y posterior hidrolisis.....	17
Esquema 12. Síntesis de 2-ciclopropil-2-oxazolina.....	37
Esquema 13. Mecanismo de reacción para la obtención del 2-ciclopropil-2- oxazolina.....	39
Esquema 14. Síntesis del macromonómero de 2-ciclopropil-2-oxazolina, con grado de polimerización n=25.....	41
Esquema 15. Mecanismo de reacción para la obtención del macromonómero de poli(2-ciclopropil-2-oxazolina).....	41

Esquema 16. Mecanismo de reacción para la polimerización de los hidrogeles.....	50
Esquema 17. Reacción general para la síntesis de los hidrogeles HGS.....	54
Esquema 18. Disociación de los grupos ácido carboxílico en medio básico.....	58
Esquema 19. Formación de grupos ácido carboxílico en medio ácido.....	58
Esquema 20. Reacción general para la síntesis de los hidrogeles HGSD.....	65



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de oxazolinas de acuerdo a la ubicación del doble enlace, donde R es un grupo sustituyente.....	2
Figura 2. Orden de nucleofilicidad entre contraiones y monómeros.....	10
Figura 3. Diagrama de fases para una mezcla binaria polímero solvente mostrando un comportamiento del tipo LCST.....	13
Figura 4. Transición globular de un polímero termosensible en solución acuosa donde las esferas celestes representan moléculas de agua.....	14
Figura 5. Contracción del hidrogel por la formación de puentes de hidrógeno a un pH bajo.....	21
Figura 6. Expansión del hidrogel por la ruptura de los puentes de hidrógeno en pH neutro o alto.....	21
Figura 7. Expansión del hidrogel por la ruptura de los puentes de hidrógeno en pH bajo.....	22
Figura 8. Contracción del hidrogel por la formación de puentes de hidrógeno en pH neutro o alto.....	22
Figura 9. Espectro ^1H RMN de la 2-ciclopropil-2-oxazolina.....	38
Figura 10. Espectro ^1H RMN del macromonómero sintetizado En CD_3OD a 25 °C.....	45
Figura 11. Espectro ^{13}C RMN del macromonómero sintetizado (solvente CH_3OH).....	46
Figura 12. Espectro RMN-2D del macromonómero obtenido por HSQC, a) En el rango entre 0-5 ppm para ^1H y 0-70 ppm para ^{13}C y b) En el rango entre 5-8 ppm para ^1H y 110-145 ppm para ^{13}C	48
Figura 13. Espectros FTIR de los hidrogeles HGS.....	64

Figura 14. Dependencia de los hidrogeles del grado de absorción de agua a diferentes valores de pH a temperatura ambiente (22°C).....	70
Figura 15. pH vs Porcentaje de peso remanente de los hidrogeles, a temperatura ambiente (22°C); tomando como referencia su peso a un pH=6.....	71
Figura 16. Dependencia del grado de absorción de agua (Q) de los hidrogeles HGSD diferentes temperaturas a pH constante (pH=6).....	73
Figura 17. Dependencia del grado de absorción de agua (Q) de los hidrogeles HGSD a diferentes temperaturas a pH constante (pH=5).....	73
Figura 18. Dependencia del grado de absorción de agua (Q) de los hidrogeles HGSD a diferentes temperaturas a pH constante (pH=4).....	74
Figura 19. Variación del grado de absorción de agua (Q) de los hidrogeles HGSD-3 respecto a la temperatura a diferentes valores de pH.....	74
Figura 20. Variación del grado de absorción de agua (Q) de los hidrogeles HGSD-4 respecto a la temperatura a diferentes valores de pH.....	75
Figura 21. Espectros FTIR de los hidrogeles HGSD.....	76
Figura 22. Espectros ^1H RMN de los hidrogeles en D_2O ; donde MKC: macromonómero, AAm: Acrilamida, NaAc: Acrilato de sodio.....	79
Figura 23. Espectro ^1H RMN del hidrogel HGSD-1 en D_2O ; donde MKC: macromonómero, AAm: Acrilamida, NaAc: Acrilato de sodio.....	80
Figura 24. Espectro ^1H RMN del hidrogel HGSD-2 en D_2O ; donde MKC: macromonómero, AAm: Acrilamida, NaAc: Acrilato de sodio.....	81
Figura 25. a) gemetría del hidrogel para medición en el DMA, b) compresión de muestra y c) relajación de la muestra en el análisis de DMA.....	83

Figura 26. Gráfica de modulo E' vs frecuencia angular para los hidrogeles HGSD..	84
Figura 27. Gráfica comparativa de Log(E')-Log(E'') vs Log(ω) para los hidrogeles HGSD.....	85
Figura 28. Estructura del macromonómero.....	102
Figura 29. Espectro FTIR del hidrogel HGS1-II.....	124
Figura 30. Espectro FTIR del hidrogel HGS-4.....	125
Figura 31. Espectro FTIR del hidrogel HGS-8.....	126
Figura 32. Espectro FTIR del hidrogel HGSD-1.....	127
Figura 33. Espectro FTIR del hidrogel HGSD-2.....	128
Figura 34. Espectro FTIR del hidrogel HGSD-3.....	129
Figura 35. Espectro FTIR del hidrogel HGSD-4.....	130
Figura 36. Espectro FTIR del hidrogel HGSD-5.....	131
Figura 37. Evaporador rotatorio utilizado para purificar el monómero y macromonómero, Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.....	132
Figura 38. Sistema de reacción utilizado para síntesis del monómero 2-Ciclopropil-2-oxazolia (Cicloxa), Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.....	133
Figura 39. A. Preparación del sistema de reacción para la síntesis del macromonómero; B. Sistema de reacción para la síntesis del macromonómero, Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.....	134
Figura 40. Macromonómero de Poli(2-ciclopropil-2-oxazolina) en solución antes de ser purificado, Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.....	135
Figura 41. Macromonómero de Poli(2-ciclopropil-2-oxazolina) purificado	

y seco, Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.....	135
Figura 42. Hidrogeles HGS, Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP.....	136
Figura 43. Sistema para síntesis de hidrogeles HGSD, Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles IPF.....	136
Figura 44. Tubos de RMN utilizados como moldes de los hidrogeles HGSD, Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles IPF.....	137
Figura 45. Hidrogeles HGSD (totalmente transparentes), Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles IPF.....	137
Figura 46. Baño termostático para mediciones de la termosensibilidad de los hidrogeles HGSD, Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles IPF.....	138
Figura 47. Hidrogeles HGSD-3 en pH=3, fuertemente contraídos, Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles IPF.....	138
Figura 48. Estufa al vacío utilizado para secado de hidrogeles, Laboratorio de Polímeros Bioactivos y Sensibles IPF.....	139

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de iniciadores mas usados para la polimerización de las 2-oxazolinas.....	11
Tabla 2. Síntesis de los hidrogeles HGS, condiciones experimentales y resultados.....	55
Tabla 3. Determinación del grado de absorción de los hidrogeles HGS.....	57
Tabla 4. Sensibilidad de los hidrogeles HGS al pH	60
Tabla 5. Sensibilidad de los hidrogeles HGS a la temperatura.....	62
Tabla 6. Síntesis de los hidrogeles HGSD, condiciones experimentales y resultados	66
Tabla 7. Determinación del grado de absorción de los hidrogeles HGSD.....	68
Tabla 8. Contenido de macromonómero, acrilamida y ácido acrílico en los hidrogeles mediante ^1H -RMN.	78
Tabla 9. Ensayos de compresión DMA de los hidrogeles HGSD.....	82
Tabla 10. Propiedades físicas y químicas de las sustancias utilizadas.....	98
Tabla 11. Grados de absorción en equilibrio.....	107
Tabla 12. Sensibilidad a los cambios de pH de todos los hidrogeles HGS.....	108
Tabla 13. Sensibilidad a los cambios de pH del hidrogel HGSD-1.....	109
Tabla 14. Sensibilidad a los cambios de pH del hidrogel HGSD-2.....	109
Tabla 15. Sensibilidad a los cambios de pH del hidrogel HGSD-3.....	110
Tabla 16. Sensibilidad a los cambios de pH del hidrogel HGSD-4.....	110
Tabla 17. Sensibilidad a los cambios de pH del hidrogel HGSD-5.....	111

Tabla 18. Sensibilidad a los cambios de temperatura de todos los hidrogeles HGS	113
Tabla 19. Termosensibilidad del HGSD-1 a un pH=3.....	114
Tabla 20. Termosensibilidad del HGSD-1 a un pH=4	114
Tabla 21. Termosensibilidad del HGSD-1 a un pH=5.....	115
Tabla 22. Termosensibilidad del HGSD-1 a un pH=6.....	115
Tabla 23. Termosensibilidad del HGSD-2 a un pH=3.....	116
Tabla 24. Termosensibilidad del HGSD-2 a un pH=4.....	116
Tabla 25. Termosensibilidad del HGSD-2 a un pH=5.....	117
Tabla 26. Termosensibilidad del HGSD-2 a un pH=6.....	117
Tabla 27. Termosensibilidad del HGSD-3 a un pH=3.....	118
Tabla 28. Termosensibilidad del HGSD-3 a un pH=4.....	118
Tabla 29. Termosensibilidad del HGSD-3 a un pH=5.....	119
Tabla 30. Termosensibilidad del HGSD-3 a un pH=6.....	119
Tabla 31. Termosensibilidad del HGSD-4 a un pH=3.....	120
Tabla 32. Termosensibilidad del HGSD-4 a un pH=4.....	120
Tabla 33. Termosensibilidad del HGSD-4 a un pH=5.....	121
Tabla 34. Termosensibilidad del HGSD-4 a un pH=6.....	121
Tabla 35. Termosensibilidad del HGSD-5 a un pH=3.....	122
Tabla 36. Termosensibilidad del HGSD-5 a un pH=4.....	122

Tabla 37. Termosensibilidad del HGSD-5 a un pH=5.....123

Tabla 38. Termosensibilidad del HGSD-5 a un pH=6.....123

