

DEGRADACIÓN TÉRMICA Y ENZIMÁTICA DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS

**Mario A. Gómez Jiménez^{1*}, J.L. Rivera Armenta¹, Ana Ma. Mendoza Martínez¹,
Juan G. Robledo Muñiz¹, Nancy P. Díaz Zavala¹, Eduardo Terres Rojas²**

1) División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, J. Rosas y J. Urueta s/n Col. Los Mangos, Ciudad Madero, Tamaulipas, 89440, México, Correo electrónico: jlriveraarmenta@yahoo.com

2) Laboratorio de Microscopía Electrónica de Ultra Alta Resolución (LMUAR), Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas N. 152, Col., San Bartolo Atepehuacan, México, Distrito Federal, 07730

Recibido: Marzo de 2007; Aceptado: Agosto de 2007

RESUMEN

Para la degradación de las redes poliméricas interpenetradas (IPN's) se empleó un sistema de poliuretano (PU) y poliácido acrílico (PAA). Estas IPN's fueron sintetizadas mediante el método secuencial, para el poliuretano se utilizó aceite de ricino y derivados de la celulosa (celulosa de hidroxietilo, HEC y acetato de celulosa, AC) para llevar al cabo la policondensación con 2,4-toluen diisocianato (2,4-TDI), mientras que para el poliácido acrílico se emplearon N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) y 4,4-azobis(4-ácido cianovalérico) (ACVA) como entrecruzante e iniciador, respectivamente. Los estudios de degradación se realizaron usando hidrólisis enzimática bajo condiciones controladas de pH y temperatura. Bajo estas condiciones se determinó la degradación de las IPN's mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) mostraron una descomposición de las IPN's en varias etapas, debido al alto grado de entrecruzamiento de las dos fases y especies de menor longitud de cadena y entrecruzamiento. Siendo las etapas más importantes, la descomposición del poliuretano y poliácido acrílico, las cuales estuvieron en el intervalo de 315 a 550°C, comprobándose así la presencia de los dos polímeros utilizados para la síntesis de estas IPN's. Por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se comprobó también la existencia de dos fases en los materiales obtenidos.

Palabras claves: degradación, ácido poliacrílico, redes interpenetradas, poliuretano.

ABSTRACT

A system of interpenetrating polymer networks (IPN's) based on polyurethane and polyacrylic acid were used in degradation studies. IPN's were synthesized by sequential method, castor oil and cellulose derivatives (cellulose acetate, CA and hydroxethyl cellulose, HEC) were used in order to carried out the polycondensation with 2,4-tolylene diisocyanate (2,4-TDI) where as the polyacrylic acid reaction was carried out with the crosslinker N,N'-Methylenebisacrylamide (NNMBA) and 4,4-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) like crosslinker agent and initiator. Enzymatic hydrolysis was performed under pH, and temperature controlled conditions. It was found out degradation of IPN's by Fourier transform infra red (FTIR). Thermogravimetric analysis (TGA) results showed several decomposition stages of IPN's due to the fact of the high crosslinking of PU and PAA, and lower chain species and crosslinking. PU and PAA exhibited their degradation stages from 315 and 550°C, so it was possible to confirm the presence of these polymers which were used in the IPN's synthesis.

Key words: polyurethane, polyacrylic acid, thermal stability, interpenetrating polymer networks

1. INTRODUCCION

Un concepto de IPN's, es la combinación de dos polímeros, en forma de red, de las cuales al menos uno de ellos es sintetizado y/o entrecruzado en presencia del otro sin ningún tipo de enlace covalente entre ellos. Las IPN's se originan cuando dos polímeros que son incompatibles se entrelazan en condiciones en las que sí son compatibles de manera que un polímero lineal queda atrapado en la red de otro polímero [9]. Son también sistemas heterogéneos que comprenden una fase hule y una vítreo, produciendo un efecto de sinergia dando como consecuencia una gran fuerza al impacto o reforzamiento, ambas características son dependientes de la continuidad de fase. El método secuencial del que se desprenden las IPN's secuenciales, se define como la formación de una primera red de polímero y posteriormente se procede a la síntesis de la segunda en la presencia de la primera [4, 5, 9, 10].

Desde el punto de vista del interés de los materiales poliméricos con tendencia a su degradación mediante la asimilación de sus macromoléculas por materiales biológicos se han desarrollado materiales como las IPN's con componentes de origen natural. Existen tres condiciones para que ocurra la descomposición del poliuretano por exposición a agentes

ambientales: (1) la presencia de enzimas, (2) un poliuretano a base de un éter susceptible y (3) la superficie del elastómero debe estar bajo un esfuerzo mecánico.

La degradación por hidrólisis puede ser efectiva en los enlaces uretano y urea de la cadena principal [11].

El estudio de la estabilidad térmica proporciona información del desempeño y los procesos de descomposición de estos materiales al ser sometidos al flujo de calor.

Inicialmente, se llevó al cabo la síntesis de IPN's incorporando materiales no convencionales y de origen natural. El objeto de la incorporación de los derivados de celulosa (acetato de celulosa e hidroxietil celulosa) fue el de estudiar el efecto de estos en el poliuretano así como su efecto sobre los sistemas de las IPN's. Primero se obtuvo el poliuretano, donde se usó aceite de ricino en lugar de poliol mineral; estos poliuretanos sirvieron de matriz para los derivados de celulosa. Se sintetizó después la segunda IPN en base al poliácido acrílico. El método de síntesis empleado en la obtención de estos materiales, fue el secuencial. La caracterización de las redes formadas después de su exposición a la hidrólisis enzimática (ureasa y papaína) fue el de conocer el grado de degradación de las cadenas del poliuretano, mientras que por el análisis de FTIR se conocieron los tipos de enlaces que conforman las IPN's, y finalmente el estudio de TGA reveló el comportamiento térmico de las IPN's al ser sometidas a un flujo de calor constante.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis. Los reactivos utilizados fueron el aceite de ricino como poliol (ácido ricinoléico 80-86%), 2,4-toluendiisocianato (2,4-TDI, 95%), ácido acrílico ($\geq 99,0\%$), catalizador dibutil dilaurato de estaño (DBTDL, 95%), agente de entrecruzamiento N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA, 98%) e iniciador 4,4-azobis(4-ácido cianovalérico, ACVA, 98%).

Para la síntesis se empleó el método secuencial para la obtención de las IPN's, y ésta se describe a continuación. Para el poliuretano, el isocianato, el poliol/derivado de celulosa (1,3%) y el catalizador son mezclados. La reacción se dejó por un período de aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente. El poliuretano fue hinchado en una mezcla de disolvente/monómero/agente entrecruzante N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) relación de 2,5%. Se homogenizó esta mezcla durante 20 minutos. A una temperatura de 60°C, posteriormente se adicionó el iniciador 4,4-azobis(4-ácido cianovalérico) (ACVA) relación 2,5% para dar inicio a la reacción de polimerización y continuar el entrecruzamiento

del ácido acrílico, la mezcla en reacción se mantuvo bajo agitación constante por un período de 15 minutos, para finalmente moldear la solución en reacción en placas, éstas se sometieron a calentamiento en estufa de vacío por 24 horas, a 60°C, para continuar con el proceso de polimerización y entrecruzamiento. Las IPN's finalmente, debieron someterse a un proceso de curado por un período de 24 horas, a 60°C [6,7]. En la Tabla 1 se muestran los códigos de las IPN's sintetizadas y los porcentajes de derivados de celulosa para cada una.

Tabla 1. Codificación de las IPN's sintetizadas

IPN (% PU/PAA)	Porcentaje de derivados de celulosa			
	3% AC	1% AC	3% HEC	1% HEC
75/25	AC 1	AC 4	HEC 1	HEC 4
50/50	AC 2	AC 5	HEC 2	HEC 5
25/75	AC 3	AC 6	HEC 3	HEC 6

2.2. Caracterización. Se utilizó un infrarrojo por transformada de *Fourier* Perkin Elmer Spectrum One a 16 scans y un intervalo de frecuencias de 4.000 a 500 cm⁻¹. Además dada la naturaleza de las muestras, fue necesario el empleo de un dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR). Una muestra de forma homogénea se colocó en el lector del dispositivo para realizar así la lectura en el FTIR. Para el análisis de TGA, el equipo usado fue TA Instruments, modelo TGAQ500, y las condiciones de estudio fueron de 30 - 600°C a 10 grados/min, en atmósfera de N₂, el flujo fue de 40 mL/min. El equipo de microscopía electrónica utilizado fue un Philips XL30 ESEM. Mediante el uso de ureasa y papaína se efectuaron las pruebas de degradación. Para estas pruebas, se emplearon las soluciones buffer de pH 6 y 8 para obtener soluciones 0,1 M de la enzima. Las muestras de 0,1 g de IPN's se colocaron en viales, donde se agregaron 15 mL de la solución. El período de incubación fue de 15 días, al terminó de este período, las muestras fueron tratadas para realizar la caracterización necesaria para determinar la degradación realizada por la enzima [14].

Las muestras después de ser sometidas al tratamiento con enzimas bajo condiciones controladas se caracterizaron mediante FTIR para medir las variaciones de las bandas de absorción del grupo carbonilo (~1.732cm⁻¹) de los espectros de las IPN's hidrolizadas por las enzimas y las muestras control sometidas a las mismas condiciones de prueba pero sin el uso de estas enzimas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis termogravimétrico. En el análisis termogravimétrico se presentaron varias etapas para todas las IPN's en las Figuras 1 y 2 con AC e HEC, respectivamente. El comportamiento es semejante para todas las IPN's estudiadas y en todas las etapas.

En la primera y segunda etapas de degradación térmica de las IPN's, se registraron pérdidas de peso las cuales se debieron a la eliminación de humedad contenida en las muestras. Este comportamiento fue originado por las moléculas de agua atrapadas en el sistema. Estas moléculas de agua fueron formadas por la síntesis del poliuretano entre el isocianato y el aceite de ricino; donde al aumentar la relación de PAA las IPN's se volvieron más rígidas, de manera que la liberación de esta humedad se tornó más complicada y por tanto se formaron dos etapas para este proceso. Para la segunda etapa de degradación se detecta un porcentaje de descomposición de monómero y pequeñas cadenas laterales que se encuentran fuera del entramado principal de la IPN, además de trazas de monómero que pudieron reaccionar con el ACVA residual generando cadenas cortas de PAA, de manera que estos componentes fueron eliminados en esta segunda etapa. Para la tercera etapa continúan las pérdidas por degradación de cadenas laterales y los entrecruzamientos de la IPN empiezan a reacomodarse perdiendo peso. Para las siguientes etapas, es probable una depolimerización de las IPN's lo que deriva una pérdida de cadenas grandes, así mismo una expansión de las cadenas interiores más entrecruzadas.

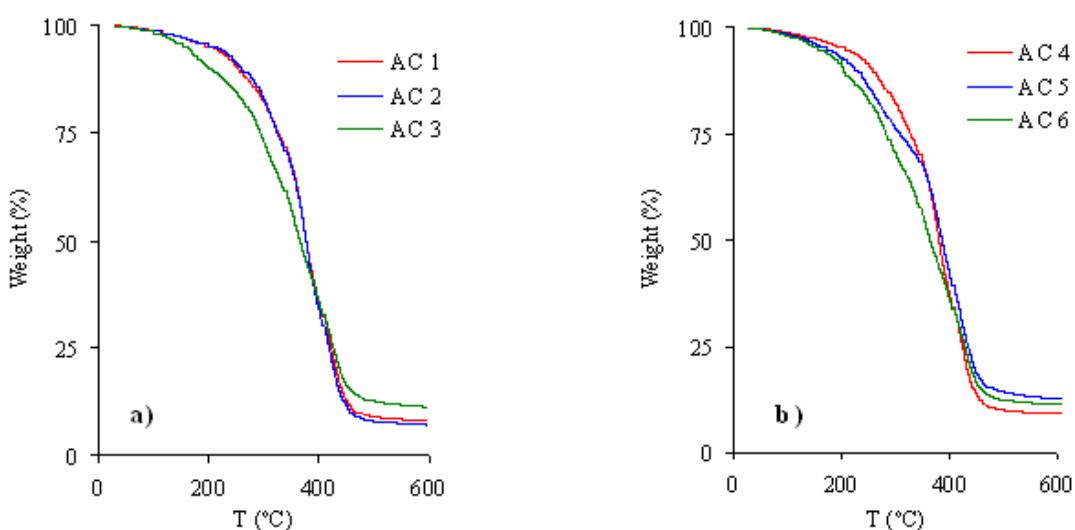


Figura 1. Curvas de pérdida de peso de IPN's con acetato de celulosa. a) 3%, b) 1%.

La última etapa, de 500 – 600°C, se considera que continúa la depolimerización y se le atribuye al elevado grado de entrecruzamiento del poliuretano, el cual le confiere a esta fase

una gran estabilidad a la IPN al quedar albergada en la fase de PAA cuando éste se encuentra en mayor relación (AC-3, HEC-3) [1, 2].

Las curvas de degradación de las IPN's 75/25 y 50/50 presentaron comportamientos muy similares en cuanto a su resistencia a la degradación térmica y la relación 25/75 fue la más susceptible a la descomposición de sus componentes. Este comportamiento se debe a la estructura amorfa del material, específicamente la fase poliuretano y gracias a esta característica las relaciones 75/25 y 50/50 pudieron soportar más eficazmente la degradación térmica. Por lo tanto conforme el poliuretano disminuía su presencia en las IPN's la capacidad de degradación de estas con respecto al flujo de calor se vio incrementada.

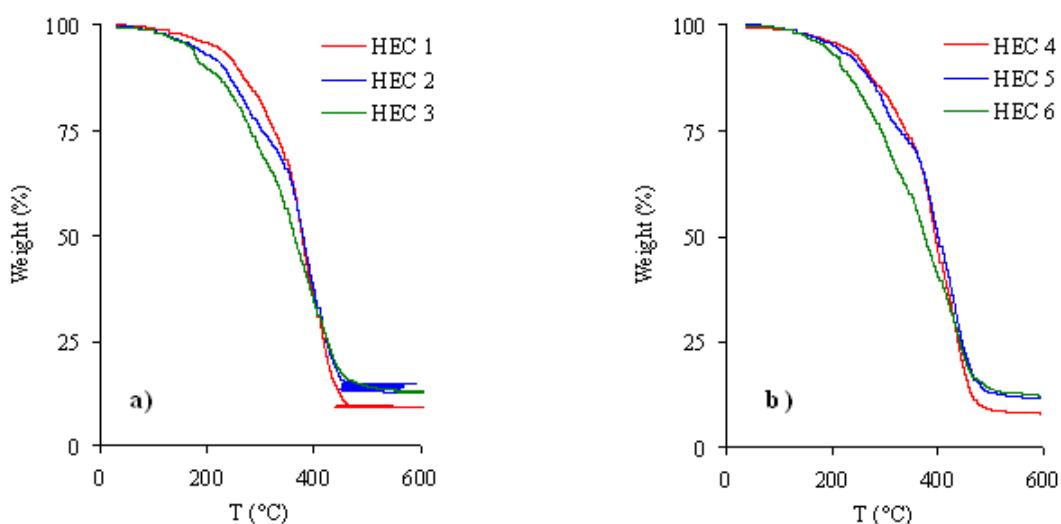


Figura 2. Curvas de pérdida de peso de IPN's con hidroxietil celulosa. a) 3%, b) 1%.

Tabla 2. Pérdidas de peso en etapas (2,5 ACVA, 2,5 NNMBA).

IPN	Porcentaje de descomposición - (°C)					Residuo %
	100-200	200-300	300-400	400-500	500-600	
AC 1	4,8	9,2	10,3	39	28	8,1
AC 2	4,2	21,4	41	20,2	4,6	7,5
AC 3	10	22,4	23,5	20,5	11,1	11,6
AC 4	3,4	10,5	9,8	39	26,4	9,5
AC 5	14,1	12,6	31,5	17,6	10,3	13,2
AC 6	17,6	15,5	22,3	15,9	16,3	11,5
HEC 1	4,3	20,1	38,7	23,2	4,2	9
HEC 2	6,8	20,1	34,7	19	4	13,6
HEC 3	9,7	23,3	23,6	17,6	10,9	13,3
HEC 4	3,5	12,3	8,9	36,6	29,4	8,2
HEC 5	4,9	20,4	32,7	19,3	10,4	11,9
HEC 6	15,5	20	21,1	12,2	17,8	12,6

En la Tabla 2 se presenta el resumen con la información de este estudio. En la tercera etapa fue donde se concentraron las pérdidas de peso más considerables.

Se puede apreciar como los materiales al alcanzar el intervalo de temperatura de 300 – 400°C pierden su estabilidad térmica y al llegar a 500°C se degradan casi en totalmente [11].

3.2 Degradación enzimática. El sustrato se une a la enzima a través de numerosas interacciones débiles como son: puentes de hidrógeno, electrostáticas, hidrófobas, etc., en un lugar específico [3]. En la Figura 3 son presentados los espectros de IR de las IPN's codificadas como HEC 1 y AC 1 y que fueron sometidas a la acción enzimática, los espectros de estas IPN's fueron comparados con sus estándares sin tratamiento. En estos resultados se puede observar que la banda del grupo carbonilo del poliuretano a $\sim 1.732\text{cm}^{-1}$ sometido a la acción catalítica de la papaína al cabo de 15 días presentan diferencias marcadas. En estos casos se tomaron los resultados de las IPN's con 75% de poliuretano. La variación del área de esta banda fue en amplitud y altura (utilizando una escala común). Una referencia usada también para el estudio fue la banda del anillo arómático $\sim 1.530\text{cm}^{-1}$ que permaneció sin mayores cambios cuando el material estuvo expuesto a la enzima. La acción catalítica se realiza sobre los enlaces de carbono y nitrógeno o carbono y oxígeno; de esta forma se lleva al cabo la hidrólisis. El hidrógeno y el oxhidrilo resultantes de la hidrólisis se unen respectivamente a las dos moléculas obtenidas por la ruptura de los enlaces mencionados.

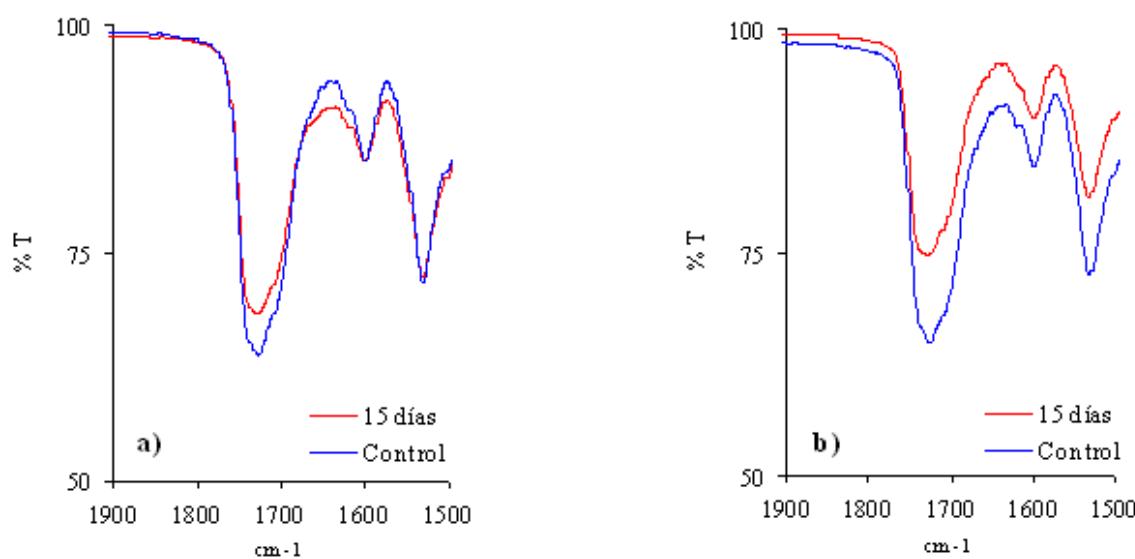


Figura 3. Bandas de absorción del grupo carbonilo para a) AC 1, b) HEC 1 (IPN's - 75/25, 3% derivados de celulosa).

Las hidrolasas a las cuales pertenecen la ureasa y papaína catalizan las reacciones de hidrólisis según la ecuación general:



El resultado de los porcentajes de degradación se resumen a continuación en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Porcentajes de degradación de la papaína.

AC (3%)	Degradación (%)	HEC 3%	Degradación (%)
AC 1	2,2	HEC 1	3,7
AC 2	2,3	HEC 2	4,3
AC 3	8,3	HEC 3	3,6
AC 4	18,8	HEC 4	7,8
AC 5	18,9	HEC 5	6,8
AC 6	13,2	HEC 6	4,6

Tabla 4. Porcentajes de degradación de la ureasa.

AC (3%)	Degradación (%)	HEC (3%)	Degradación (%)
AC 1	14,7	HEC 1	3,5
AC 2	1,8	HEC 2	7
AC 3	11,2	HEC 3	2,8
AC 4	11,6	HEC 4	19,8
AC 5	11,8	HEC 5	7
AC 6	17,8	HEC 6	1,7

En las micrografías de la Figura 5 se puede apreciar en a) una superficie un tanto irregular causada por una serie de pliegues del PU el cual dio origen a la formación del PAA [7]. Este comportamiento fue debido a la incompatibilidad del PU y el PAA, mientras en d) se pueden observar marcas en relieve a manera de acomodo en capas [5], estos trazos fueron originados al realizar el corte después de congelar las IPN's y con un porcentaje de 75% de poliuretano, polímero altamente amorfico o elastómerico y que presenta una memoria del proceso de corte al que fue sometido. Estos casos, no se observó una marcada separación de fases. En las micrografías b) y e) la aparición de una estructura rugosa fue debida al

incremento del PAA en el sistema y a su entrecruzamiento en la IPN, de tal forma que el PAA se dispersó más homogéneamente en el sistema proporcionando a los materiales una apariencia opaca, áspera e irregular. Para las micrografías c) y f) el incremento del PAA mostró rugosidad en la estructura del material y al mismo tiempo una superficie homogénea en donde el poliuretano se vio inmerso en la fase del PAA comportamiento esperado por la presencia de éste en un 75%.

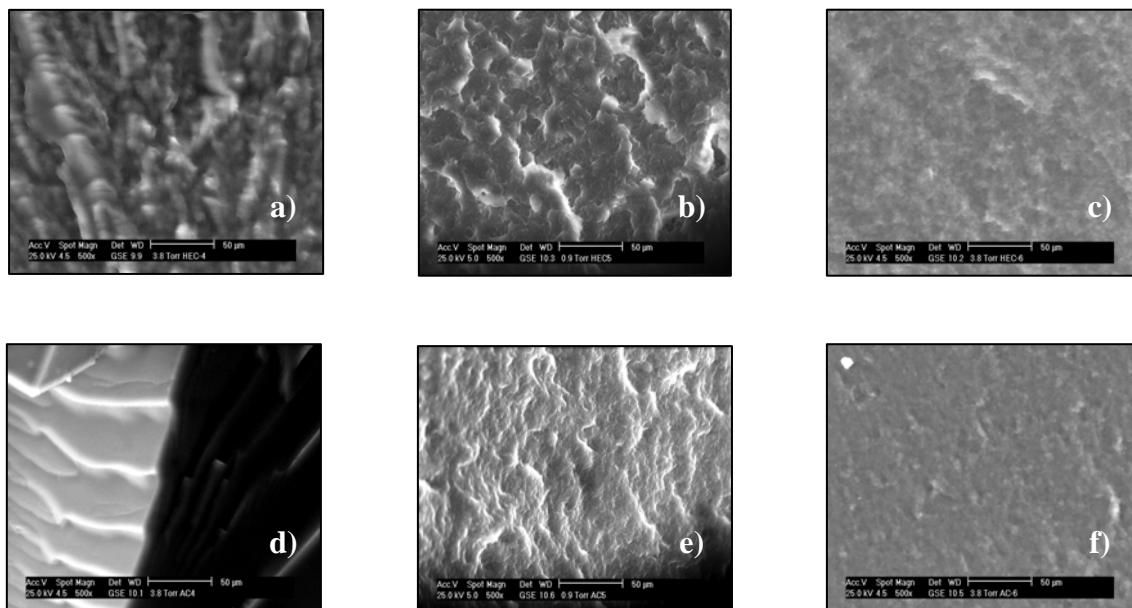


Figura 5. Morfología de los distintos IPN's sintetizados: a) HEC1, b) HEC2, c) 3% HEC3, d) AC1, e) AC2, f) AC3.

CONCLUSIONES

El estudio de TGA mostró varias etapas de descomposición debidas a las especies presentes, sus cadenas más cortas (originadas por la polimerización por radicales libres y policondensación), monómero y subproductos. Estas etapas de descomposición indicaron una incompatibilidad de los polímeros involucrados en la síntesis de las IPN's.

Siendo el intervalo de descomposición para el poliuretano y PAA de 300 – 400°C donde se presentan los porcentajes de degradación más elevados.

Se debe considerar que los porcentajes de hidrólisis del grupo carbonilo se refiere a la ruptura de las cadenas entrecruzadas del poliuretano convirtiéndolas en cadenas más cortas y de peso molecular menor y no hacen referencia a la pérdida en peso de los materiales. Por lo tanto, la asimilación de éste polímero al medio puede realizarse más rápidamente.

El pH 6 para el uso de la papaína tuvo un efecto determinante en el hinchamiento de las IPN's al ionizar la fase del PAA permitiendo una mejor difusión de la enzima en el sustrato del poliuretano.

Los resultados de SEM se basaron en el hecho de la presencia de dos fases incompatibles en un mismo sistema, característica para definir un material como IPN.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Brandrup J y col., “*Polymer Handbook*”, II/2-69, 4th Edition, John Wiley, Nueva York, 1999
- [2] Das D y col. “*Polymers from renewable resources: XXII: Studies on synthesis and thermal properties of interpenetrating polymer networks derived from castor oil-isophorone diisocyanate-cardanyl methacrylate/poly(cardanyl methacrylate)*”, Elsevier, *Thermochim. Acta*, 297, p. 101 (1997)
- [3] Domd AJ y col. “*Handbook of biodegradable polymers*”, Harwood Academic Publishers, p. 475, 1997
- [4] Hourston DJ, Song M, Schafer FU, Pollock HM, Hammiche A “*Modulated Differential Scanning Calorimetry: 13. Analysis of Morphology of Poly(Ethyl Methacrylate)/Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks*”, Elsevier Science, p. 109-121, UK, 1998
- [5] Hsieh KH y col. “*Graft interpenetrating polymer networks of urethane-modified bismaleimide and epoxy (I): mechanical behavior and morphology*”, Elsevier, *Polymer*, **42**, 2491 (2001)
- [6] Klempner D, Frisch KC “*Advances In Interpenetrating Polymer Networks*”, Polymer Technologies, I, Lancaster, Pensilvania, 1989
- [7] Natchimuthu N y col. “*Interpenetrating Polymer Networks of Cellulose Nitrate and Castor Oil Based Polyurethanes—Development and Characterization*”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, p. 3059 (1990)
- [8] Olvera V. Tesis de maestría “*Estudio comparativo de una red polimérica interpenetrada a partir de poliuretano-almidón y metilmetacrilato*”, DEPI del ITCM, 2003
- [9] Parizel N, Meyer G, Weill G “*Morphologies Of Semi And Full Interpenetrating Polymer Networks By Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Times*”, Elsevier Science Ltd., *Polymer*, **36**, p. 2323 -2330, France, 1994

- [10] Rodríguez F “*Principios de Sistemas de Polímeros*”, El Manual Moderno, México, D.F., p. 41, 1984
- [11] Sperling LH “*Introduction to Physical Polymer Science*”, John Wiley & Sons, Inc., 2^a edición, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, p. 48, 1992
- [12] Stevens PM “*Polymer Chemistry: An Introduction*”, Oxford University Press, USA, 3^a edición, 1999
- [13] Szycher M, Reed AM “*Medical - grade polyurethanes: a critical review*”, ANTEC, p. 2758 - 2763, 1996
- [14] Zavala-Arce RE. Tesis de Doctorado “*Síntesis de Espumas de Poliuretano a partir de Polioles de fuentes naturales*”, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, 2003