

CAPACIDAD DE RESISTENCIA A AGENTES QUÍMICOS DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE POLIURETANO/DERIVADOS DE CELULOSA/ACEITE DE RICINO – POLIÁCIDO ACRÍLICO

Mario A. Gómez Jiménez^{1*}, J.L. Rivera Armenta², Ana Ma. Mendoza Martínez², Norma A. Rangel Vazquez³

1) Tecnológico Nacional de México, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Cuernavaca, Morelos, México, Correo electrónico: mario.gj@cenidet.tecnm.mx

2) Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, J. Rosas y J. Urueta s/n Col. Los Mangos, Ciudad Madero, Tamaulipas, 89440, México

3) Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos Ote. No. 1801, Fracc. Bona Gens, 20256 Aguascalientes, México

Recibido: Febrero 2022; Aceptado: Abril 2022

RESUMEN

Se efectuó la síntesis de las redes poliméricas interpenetradas, (IPNs) incorporando en su formulación materias primas de origen natural, con el objeto de desarrollar nuevas y/o mejores características físicas, químicas y térmicas que las redes poliméricas interpenetradas convencionales.

En primera instancia, se obtuvieron como base de las IPNs los poliuretanos, PU. Para lo cual se empleó como poliol natural el aceite de ricino, en sustición de un poliol mineral. Esta matriz de los PUs se empleó para la adición de dos derivados de celulosa (2-hidroxietil celulosa y acetato de celulosa). Los derivados de celulosa pueden aportar también grupos OHs necesarios para realizar la síntesis de policondensación. Con el PU como base, se obtuvieron las IPNs en combinación con el poliácido acrílico, PAA, que se sintetizó por el mecanismo de radicales libres empleando el iniciador adecuado.

Se desarrolló el método de síntesis empleado en la obtención de estos materiales, en este caso, la síntesis secuencial fue la más adecuada por la naturaleza de los monómeros. Se determinó el efecto de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo de reacción, concentración de entrecruzante e iniciador). De la misma forma el papel que tiene el resto de las materias primas en el desarrollo de las IPNs [1, 2].

En la caracterización de las IPNs sintetizadas se llevó al cabo mediante porcentaje de hinchamiento [3], y resistencia a agentes químicos [4], encontrándose que, si bien estas no se disuelven por la fase del PU, si presentaron cierto porcentaje de hinchamiento debido a la fase del PAA.

Palabras clave: IPNs, síntesis, resistencia química, polimerización

ABSTRACT

At first interpenetrated polymer networks (IPNs) were synthesized using natural materials. These IPNs exhibited new and improved chemical, physical, and thermal characteristics compared to common IPNs. Natural oil such as castor oil was used instead of a mineral polyol to prepare polyurethane (PU) networks. These PUs were the matrix to hold on the organic components like cellulose derivatives (2-hydroxyethyl cellulose, and cellulose acetate). Next the second network based on a synthetic polymer like poly(acrylic acid) (PAA) was synthesized. The sequential method synthesis was investigated in order to get these materials to find out the reaction conditions, besides the way and effect of the other raw materials on the final properties of IPNs.

IPNs were analyzed through swelling studies [3], chemical resistance [4]. The main objective was to synthesize IPNs from PU, and PAA, whose incompatibility makes hard to synthesize them together. IPNs were swollen despite the fact PU is not a hydrophilic polymer.

Key words: IPNs, synthesis, chemical resistance, polymerization

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha incrementado el interés en el desarrollo de las IPNs, las cuales pueden proveer características especiales en aplicaciones específicas [5, 6]. Por esto, la incorporación de los derivados de celulosa y un aceite natural en el poliuretano para su posterior entrecruzamiento con

los polímeros sintéticos mediante el método secuencial [7]. Además, se tienen las ventajas del derivado de celulosa que hacen que estas IPNs sean susceptibles a una mayor degradación, una vez que éstas han sido desechadas y puestas en contacto con el medio ambiente, donde los factores físicos y los microorganismos, pueden hacer más rápida su integración al medio, que cuando se trata de los materiales poliméricos convencionales. Sin embargo, antes de que esto suceda, es importante que el material desarrollado sea capaz de resistir condiciones que puedan afectar su desempeño, como el contacto con agentes químicos.

La síntesis de las IPNs se ha desarrollado en forma secuencial o simultánea trayendo consigo ciertas diferencias a los materiales obtenidos. La formación de IPNs es también el único método con el cual se pueden combinar dos o más polímeros entrecruzados. El método empleado en esta investigación fue el método secuencial, el cual permitió al poliácido acrílico su incorporación a la red del poliuretano [8, 9].

El objeto de este estudio fue el de contribuir con la investigación enfocada hacia el desarrollo de nuevos materiales poliméricos a base de recursos naturales trayendo consigo beneficios al medio ambiente al emplear componentes naturales renovables en la formulación de estos polímeros y que, durante su tiempo de vida útil, sean capaces de resistir el contacto con sustancias químicas. La degradación de los polímeros consiste en la ruptura química debida a reacciones bioquímicas especialmente las catalizadas por enzimas. La degradación depende de la presencia de grupos funcionales y la estructura ordenada tal como la cristalinidad, la orientación y otras propiedades morfológicas [10]. Y la adición de los derivados de celulosa puede ser un factor clave para la degradación de los polímeros con alto grado de entrecruzamiento, como la matriz del PU.

PARTE EXPERIMENTAL

RESISTENCIA A AGENTES QUÍMICOS (ASTM D 543 - 87).

Este método de prueba cubre todos los materiales poliméricos para probar su resistencia a agentes químicos, incluidos materiales de moldeo, moldeo en frío, productos de resina laminados, hojas de materiales. Los estándares están especificados para establecer los resultados sobre una base comparable. El efecto de los agentes químicos sobre las propiedades de los materiales deberá ser determinado al realizar mediciones de los estándares y los especímenes de prueba antes y después de la inmersión en los agentes especificados. Deberán ser reconocidas las limitaciones de los resultados obtenidos de este método de prueba, así como la elección de los tipos de agentes químicos y su concentración, así como los tiempos de inmersión, temperaturas y propiedades pueden ser reportados de forma arbitraria [ASTM D 543 - 87]. La prueba consistió en sumergir las muestras (1 cm x 1 cm x 1.5 mm) en NaOH (10%), etanol, acetona y etil acetato, por períodos de 168hrs. y temperatura de ~25°C. para realizar la determinación del porcentaje de cambio en peso de las muestras, se utilizó la ecuación 1:

$$\% \text{ Pérdida de peso} = \frac{W_t - W_d}{W_d} (100) \quad (1)$$

W_t = peso de la muestra tratada

W_d = peso de la muestra seca

Los recursos necesarios para realizar la prueba se enlistan en la tabla 1.

Tabla 1. Descripción del material para las pruebas de resistencia química

Recursos	Características
Balanza	De precisión química
Habitación	Espacio cerrado o capaz de mantener una atmósfera de laboratorio estándar
Contenedores	Contenedores adecuados para inmersión de los especímenes en los agentes químicos
Baño de temperatura constante	Capaz de mantener la temperatura dentro de un intervalo de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ de la temperatura de prueba especificada

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se tomaron las concentraciones inferior y superior de agente de entrecruzamiento y la concentración intermedia del iniciador para estas mediciones. Al finalizar el tiempo de exposición de 7 días a 25° C, las IPNs fueron examinadas para determinar posteriormente los porcentajes de hinchamiento y pérdida de peso, estos resultados son listados en las tablas 2 y 3 para las IPNs con acetato de celulosa e hidroxietil celulosa. El etanol al ser un solvente polar pudo hinchar las IPNs. El mayor efecto de este solvente se presentó cuando la NNMBA aumentó en las IPNs tanto para el AC y la HEC. Además la cantidad de PAA en los materiales también fue un factor importante en el porcentaje de hinchamiento registrado.

Respecto a las pérdidas de peso fueron menores cuando la concentración de NNMBA fue de 1.5% en las IPNs, esto originado por un menor entrecruzamiento de los polímeros, lo que propició una cierta solubilidad de los componentes; para el caso de las IPNs con HEC, el resultado fue el contrario. Este comportamiento fue propiciado por el volumen libre dejado por la estructura de la HEC, por lo que a menor cantidad de NNMBA (1.5%) la estructura del material las pérdidas en peso fueron menores por el menor empaquetamiento de los materiales. Para el etil acetato, los porcentajes de hinchamiento de las IPNs fueron disminuyendo con la fase PU de los materiales.

Las IPNs con relación de 50/50 fueron las que tuvieron una mayor pérdida en peso, registrando desde 27 % hasta un 40% para ambos derivados de celulosa. El máximo porcentaje de hinchamiento fue el presentado por la solución de NaOH al 10% e IPNs con AC. Este resultado se debió al pH de la solución básica del NaOH, lo que originó un mayor grado de hinchamiento conforme la relación del PAA se incrementaba en la IPN. El comportamiento observado en este experimento corrobora que a mayor pH es mayor el grado de hinchamiento de la fase PAA ocasionado por la ionización de los grupos funcionales presentes en el sistema. Este alto grado de hinchamiento también originó fracturas del material en la solución de NaOH, lo que resultó en una imposibilidad de medir los porcentajes de hinchamiento y finalmente los porcentajes en pérdida de peso.

Tabla 2. Porcentajes de hinchamiento y pérdida de peso de IPNs
(3% AC, 2.5% ACVA) con diferentes solventes.

Etanol					
1.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida	2.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida
75/25	15	36	75/25	135	15
50/50	196	24	50/50	137	18
25/75	234	19	25/75	188	17
Etil acetato					
1.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida	2.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida
75/25	426	45	75/25	175	21
50/50	47	40	50/50	-	-
25/75	-	-	25/75	11	24
Acetona					
1.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida	2.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida
75/25	170	47	75/25	3	65
50/50	48	60	50/50	96	28
25/75	75	21	25/75	81	21
Hidróxido de sodio					
1.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida	2.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida
75/25	590	14	75/25	461	11
50/50	1894	-	50/50	-	-
25/75	4427	-	25/75	-	-

Tabla 3. Porcentajes de hinchamiento y pérdida de peso de IPNs
(3% HEC, 2.5% ACVA) con diferentes solventes.

Etanol					
1.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida	2.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida
75/25	20	28	75/25	155	31
50/50	170	21	50/50	196	36
25/75	228	20	25/75	212	24
Etil acetato					
1.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida	2.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida
75/25	205	22	75/25	-	-
50/50	90	27	50/50	22	40
25/75	15	25	25/75	2	26
Acetona					
1.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida	2.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida
75/25	143	25	75/25	-	-
50/50	97	30	50/50	67	20
25/75	49	21	25/75	145	23
Hidróxido de sodio					
1.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida	2.5% NNMBA	% hinch.	% pérdida
75/25	299	14	75/25	-	-
50/50	523	0.7	50/50	-	-
25/75	-	-	25/75	-	-

***Nota.** Algunos valores no pudieron ser determinados debido a pérdidas en los solventes del material analizado debido a la fragmentación de las IPNs lo cual impidió realizar las mediciones correspondientes.

IPNs de PU a base de glicerol aceite de ricino y poli(2-hidroxietil metacrilato) PHEMA fueron sintetizados y caracterizados por Prashantha [11]. Y entre los resultados que obtuvieron para las pruebas de resistencia química con diferentes solventes (H_2SO_4 , CH_3COOH , HCl , HNO_3 , $NaOH$) fueron la excelente resistencia a ácidos y bases (porcentajes de pérdida en peso e hinchamiento) de las IPNs comparadas con IPNs sin aceite de ricino. Además, la relación de NCO/OH sobre las IPNs

PU/PHEMA no eran de gran importancia ya que fueron estables a ácidos y bases, mientras que la metiletil cetona, tetracloruro de carbono, cloroformo y tolueno mostraron variaciones en los porcentajes de hinchamiento de las IPNs estudiadas. La modificación del aceite de ricino con glicerol, impartió mejor estabilidad a los materiales debido a un impedimento estérico de la estructura del PU en la IPN. De manera que la fase del PU fue capaz de evitar ser hinchada y sufrir pérdidas en peso por solubilización de las cadenas más cortas y exteriores a la matriz del sistema. Resultados que pueden ser relacionados a los obtenidos por los sistemas de PU/PAA sin mayor modificación del PU que el uso del aceite de ricino.

Un sistema de IPNs con buena resistencia a los solventes fue el de Siddaramaiah [12] al sintetizar IPNs de poliuretano/polimetil metacrilato (PU/PMMA) con polianilina (PAni) determinaron que el uso de PAni disminuía el grado de hinchamiento primeramente y en consecuencia mejoraba la resistencia a agentes químicos (HCl, CH₃COOH, H₂O₂, NaOH, metiletil cetona, acetato de etilo y tolueno) por la insolubilidad de la PAni, la cual puede aumentar el número de puentes de hidrógeno entre el complejo ésta y la red PU/PMMA. La exposición de las IPNs se realizó por un período de 7 días a todos los agentes químicos a temperatura ambiente para posteriormente determinar su variación en peso. Se encontró que las IPNs con y sin PAni mostraron variaciones en sus porcentajes de hinchamiento en solventes orgánicos y el máximo valor para esta prueba fue en el tolueno, solvente capaz de penetrar hasta el núcleo de las IPNs con menor resistencia. Los sistemas de PU/PAA no contaban con mayor modificación en sus estructuras que la incorporación de los derivados de celulosa, por lo que no resultaron ser tan resistentes como los sistemas PU/PMMA-PAni.

Las IPNs sometidas a este estudio, resultaron ser más estables al etanol, mientras que la solución de NaOH resultó ser más agresiva para estos materiales. En la Figura 1 a continuación se presentan como ejemplos las IPNs a etanol (3% HEC, 2.5% ACVA). De (a) a (c) las IPNs muestran un aspecto liso y translúcido, mientras que en las imágenes de (d) a (f) el aspecto de las IPNs

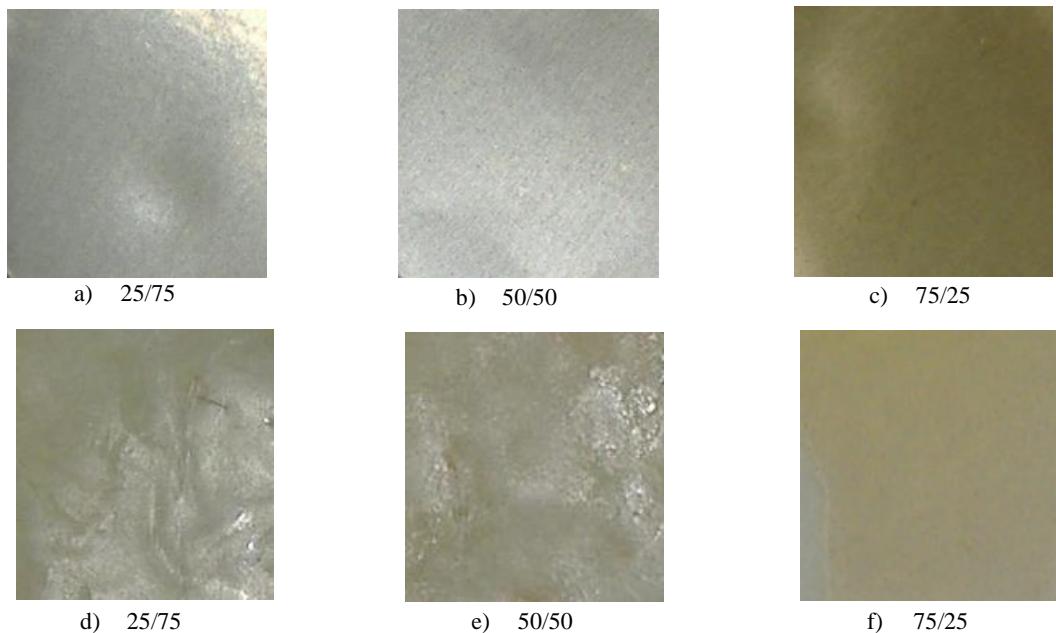


Figura 1. IPNs sometidas al efecto del etanol

(3% AC, 2.5% ACVA).

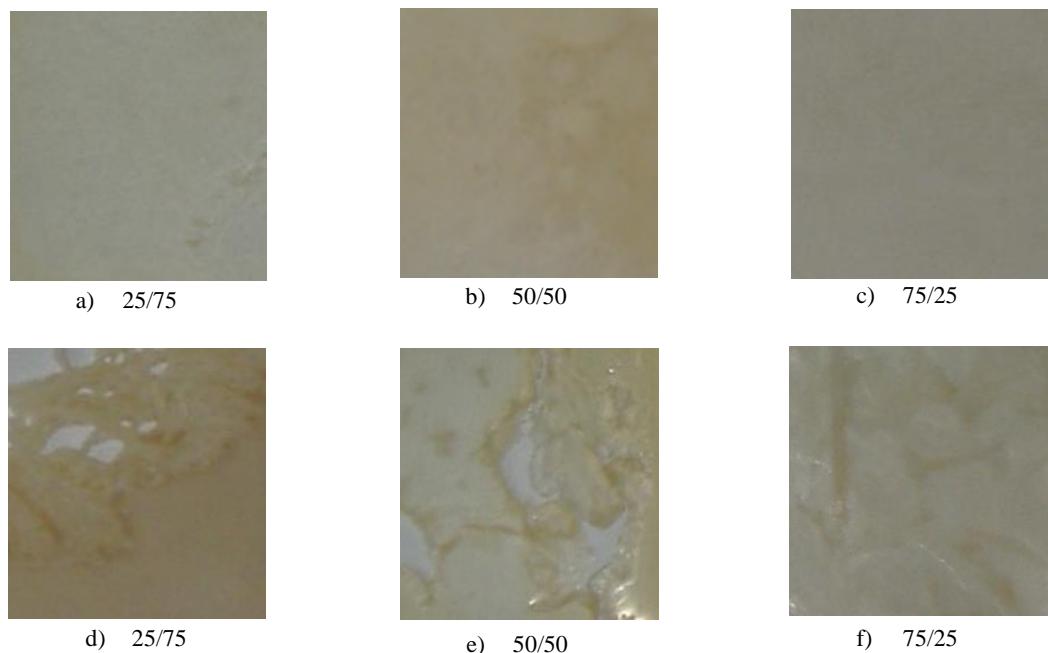


Figura 2. IPNs sometidas al efecto del etanol

(3% HEC, 2.5% ACVA).

Como se esperaba las propiedades directamente afectadas fueron el porcentaje de hinchamiento y además la estabilidad dimensional ocasionado por la ocupación de los solventes en los núcleos de

las redes de los polímeros. Esto contribuyó al reblandecimiento de los polímeros, los cuales se mantuvieron sumergidos en los solventes por el tiempo y temperatura estipulados en la técnica. Nuevamente queda claro que los monómeros o composición de las IPNs es determinante en las propiedades de las IPNs. La resistencia química y mecánica de un PU puede ser mejorada variando la cantidad de los segmentos flexibles o rígidos en el PU, los poliuretanos a base de poliéster son más resistentes a efectos de hidrólisis que los uretanos a base de poliéster [13].

CONCLUSIONES

Las propiedades directamente afectadas fueron el porcentaje de hinchamiento y además la estabilidad dimensional ocasionado por la ocupación de los solventes en los núcleos de las redes de los polímeros. Esto contribuyó al reblandecimiento de los polímeros, los cuales se mantuvieron sumergidos en los solventes por el tiempo y temperatura estipulados en la técnica. Queda claro que los monómeros o composición de las IPNs es determinante en las propiedades de las IPNs.

Las IPNs sometidas a este estudio, resultaron ser más estables al etanol, mientras que la solución de NaOH resultó ser más agresiva para estos materiales. Un mayor grado de hinchamiento debido al tamaño de las moléculas del AC y HEC, provocan una mayor absorción de los agentes químicos en la estructura de las IPNs, produciendo así un debilitamiento en las redes sitnetizadas.

Referencias bibliográficas

- [1] Sperling, L.H., “*Introduction to physical polymer science*”, John Wiley & Sons, Inc., 2nd Edition, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, p. 48, 1992
- [2] Sperling, L. H. “*Interpenetrating polymer networks and related materials*”, Plenum Press, Chpt. 1, 1981
- [3] Norma ASTM D570-81, Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, Vol 08.01, Philadelphia (USA): American Society for Testing and Materials, 2018
- [4] Norma ASTM D 543 – 87, Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents, Vol 08.01, Philadelphia (USA): American Society for Testing and Materials, 2021
- [5] Mayti, S. y col., Stimuli-responsive sugar-derived hydrogels: A modern approach in cancer biology, Green Approaches in Medicinal Chemistry for Sustainable Drug Design, Advances in Green and Sustainable Chemistry Pages 617-649, 2020
- [6] Odian, G., Principles of polymerization, 4th Ed., 2004
- [7] Gómez y col., Compatibilidad de poliuretano modificado y poliácido acrílico en una red polimérica interpenetrada, Revista Iberoamericana de Polímeros, 17(3), 2016
- [8] Klempner, D. and Frisch K.C., “Advances in interpenetrating polymer networks”, Polymer Technologies, Vol. I, Lancaster, Pensilvania, 1989
- [9] Hsieh, K.H. y col., “Graft interpenetrating polymer networks of urethane-modified bismaleimide and epoxy (I): mechanical behavior and morphology”, Elsevier, Polymer, 42, p. 2491 – 2500, 2001

- [10] Zavala-Arce, R.E., 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.
- [11] Prashantha, K y col., “Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties”, Bull. Mater. Sci., 24, 5, p. 535 - 538, 2001
- [12] Siddaramaiah y col., “Interpenetrating polymer networks from castor oil-based polyurethane and polystyrene”, Polymer Degradation and Stability 63, p. 305 - 309, 1999
- [13] Vlad S., y col., “Evaluation of some polyetherurethane elastomers for chemicals, oils and solvents resistance”, Journal of optoelectronics and advanced materials, Vol. 11, No. 8, August 2009, p. 1160 - 1168