

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



“SÍNTESIS DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE POLIURETANO MODIFICADO CON ACEITE DE RICINO CON POLIÁCIDO ACRÍLICO (PAA) Y DERIVADOS DE CELULOSA”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

M. C. Mario Alejandro Gómez Jiménez

ASESORES DE TESIS:

Dr. José Luis Rivera Armenta

Dr. Juan Gabriel Robledo Muñíz

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



“SÍNTESIS DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE POLIURETANO MODIFICADO CON ACEITE DE RICINO CON POLIÁCIDO ACRÍLICO (PAA) Y DERIVADOS DE CELULOSA”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

M. C. Mario Alejandro Gómez Jiménez

MIEMBROS DEL JURADO:

| | |
|--------------------|---|
| Presidente | Dr. José Luis Rivera Armenta |
| Secretario | Dra. Ana María Mendoza Martínez |
| 1 er. Vocal | Dr. Eduardo Terrés Rojas |
| 2 do. Vocal | Dr. Hugo Eduardo De Alva Salazar |
| 3 er. vocal | Dr. Juan Gabriel Robledo Muñíz |



Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica



Dirección General de Educación Superior Tecnológica



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

SEP

Cd. Madero, Tam., a 20 de Febrero de 2008.

Área: Posgrado
Nº Oficio: U1.150/08
Asunto: Autorización de Impresión
de Tesis

C. M.C. MARIO ALEJANDRO GÓMEZ JIMÉNEZ
Presente.

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“SÍNTESIS DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE POLIURETANO
MODIFICADO CON ACEITE DE RICINO CON POLIÁCIDO ACRÍLICO (PAA) Y
DERIVADOS DE CELULOSA”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

Atentamente
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”

M.P. María Yolanda Chávez Cinco
M.P. María Yolanda Chávez Cinco
Jefa de la División



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
ITCM

MYCHC 'HEDAS' cerc*

“2008 Año de la Educación Física y el Deporte”

Ave. 10. De Mayo y Sor Juana I. De la Cruz, Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Teléfono: 01 (833) 357 48 20 al 29

Internet: www.itcm.edu.mx Correo Electrónico: itcm@itcm.edu.mx

RESUMEN

Se llevó a cabo la síntesis de “Redes Poliméricas Interpenetradas” (IPN's) incorporando materiales de origen natural, las cuales presentan nuevas y/o mejores características químicas, físicas y térmicas que las IPN's convencionales sintetizadas a partir de componentes sintéticos.

En primer instancia se obtuvieron los poliuretanos (PU) utilizando un aceite natural como lo es el aceite de ricino en lugar de un poliol mineral; estos PU's sirvieron de matriz para la adición de componentes orgánicos que serán los derivados de celulosa (hidroxietil celulosa y acetato de celulosa). Los derivados de celulosa podrán incorporarse a la estructura del PU al aportar grupos OH's y que son necesarios para realizar la síntesis de policondensación de la que se obtiene este polímero. Con el PU de base, se obtuvo la IPN en combinación con otro polímero sintético como el poliácido acrílico (PAA) que se sintetizó por el mecanismo de radicales libres empleando el iniciador adecuado.

Se investigó el método de síntesis empleado en la obtención de estos materiales, en este caso, la síntesis secuencial fue la más apropiada dada la naturaleza de los monómeros. Asimismo 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 sobre las propiedades de las IPN's.

La caracterización de las redes sintetizadas se llevó al cabo mediante análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA), microscopia electrónica de barrido (SEM), dureza Shore – A (ASTM D2240), análisis termogravimétrico (TGA), porcentaje de hinchamiento (ASTM D570-81), pruebas de degradación enzimática y resistencia a agentes químicos (ASTM D 543 – 87). Evaluando así las características propias de las IPN's obtenidas.

Los resultados obtenidos gracias a las pruebas de caracterización mostraron la discontinuidad de fase en las IPN's. Característica propia a las que pertenecen las IPN's, ya que por definición los polímeros que conforman estos sistemas, deben de conservar sus características individuales en el nuevo sistema. Este resultado se baso principalmente en la presencia de dos temperaturas de transición vítrea y las diferencias de fase vistas en las micrografías tomadas por microscopía electrónica de barrido, así como las dos transiciones que mostró la $\tan \delta$.

SUMMARY

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 (ASTM D570-81), differential scanning calorimetric (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), shore A hardness (ASTM D2240), enzymatic hydrolysis, chemical resistance (ASTM D 543 - 87), and thermogravimetric analysis (TGA).

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. IPNs kept their thermal and mechanical properties of their individual components, and improved the characteristics of the IPNs systems to which they belong. Besides improving the properties of the IPNs, it was possible to carry out a hydrolysis of the PU, and cellulose derivatives through enzymatic action.

The analysis results confirmed a phase discontinuity in all IPNs. This is a characteristic of this kind of materials, which should keep their individual properties in the new system. The presence of two glass transition temperatures, phase separation observed in images taken from scanning electron microscopy, in addition two $\tan \delta$ signals detected by dynamic mechanical analysis confirmed the synthesis of interpenetrating polymer networks.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| Introducción | 1 |
| Capítulo I. Marco teórico | 3 |
| 1.1. Generalidades | 4 |
| 1.1.1. Introducción a las redes poliméricas interpenetradas | 4 |
| 1.1.2. Estudios de las redes poliméricas interpenetradas | 7 |
| 1.1.2.1. Redes poliméricas interpenetradas de poliuretano a base de aceite ricino | 9 |
| 1.2. Poliácido acrílico, PAA | 12 |
| 1.2.1. Ácido acrílico | 13 |
| 1.2.2. Polimerización por radicales libres | 15 |
| 1.2.3. Iniciadores de radicales libres | 19 |
| 1.2.3.1. Iniciador azo compuesto | 20 |
| 1.2.3.2. Agente de entrecruzamiento (N,N' metilenbis acrilamida) | 22 |
| 1.3. Poliuretano, PU | 26 |
| 1.3.1. Polioles | 27 |
| 1.3.1.1. Aceite de ricino | 28 |
| 1.3.2. Isocianatos | 29 |
| 1.3.2.1. 2,4-toluen diisocianato | 30 |
| 1.3.2.2. Reacciones básicas del grupo isocianato | 31 |
| 1.3.3. Aditivos de poliuretano | 32 |
| 1.3.3.1. Catalizador de poliuretano | 32 |
| 1.3.3.1.1. Dibutil dilaurato de estaño | 33 |
| 1.3.3.2. Celulosa | 34 |
| 1.3.3.2.1. Hidroxietil celulosa | 37 |
| 1.3.3.2.2. Acetato de celulosa | 37 |
| 1.4. Degradación de polímeros | 38 |
| 1.4.1. Degradación por enzimas | 39 |

| | |
|--|-----------|
| 1.4.1.1. Propiedades de las enzimas | 40 |
| 1.4.1.2. Clasificación de las enzimas | 41 |
| 1.4.1.3. Nomenclatura de las enzimas | 43 |
| Capítulo II. Desarrollo experimental | 45 |
| 2. Desarrollo experimental | 46 |
| 2.1. Materias primas. | 46 |
| 2.1.1. Aceite de ricino. | 47 |
| 2.1.2. 2,4-toluen diisocianato. | 48 |
| 2.1.3. Catalizador. | 49 |
| 2.1.4. Acetato de celulosa. | 49 |
| 2.1.5. Hidroxietil celulosa. | 50 |
| 2.1.6. 4, 4-azobis(4-ácido cianovalérico). | 50 |
| 2.1.7. N,N'-metilenbis acrilamida. | 51 |
| 2.2 Síntesis de IPN's. | 51 |
| 2.2.1. Cálculos. | 53 |
| 2.2.2. Sistema de polimerización. | 54 |
| 2.3. Estrategia experimental. | 54 |
| 2.4. Técnicas de caracterización. | 55 |
| 2.4.1. Porcentaje de hinchamiento (ASTM D570-81). | 55 |
| 2.4.2. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC). | 57 |
| 2.4.3. Análisis dinámico mecánico (DMA). | 58 |
| 2.4.4. Análisis por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). | 59 |
| 2.4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM). | 60 |
| 2.4.6. Dureza (Shore - A). | 61 |
| 2.4.7. Pruebas de degradación por enzimas. | 62 |
| 2.4.8. Resistencia a agentes químicos (ASTM D 543 - 87). | 63 |
| 2.4.9. Análisis termogravimétrico (TGA). | 64 |

| | |
|---|-----|
| Capítulo III. Resultados y discusión | 66 |
| 3. Resultados y discusión | 67 |
| 3.1. Porcentaje de hinchamiento | 67 |
| 3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 76 |
| 3.3. Análisis dinámico mecánico (DMA) | 83 |
| 3.4. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) | 102 |
| 3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 109 |
| 3.6. Dureza (Shore - A) | 123 |
| 3.7. Degradación por enzimas | 128 |
| 3.8. Resistencia a agentes químicos (ASTM D 543 - 87) | 137 |
| 3.9. Análisis termogravimétrico (TGA) | 142 |
| | |
| Conclusiones | 153 |
| | |
| Referencias bibliográficas | 159 |
| | |
| Índice de figuras | |
| Figura 1.1. Tipos de redes poliméricas interpenetradas a) semi-IPN b) IPN completa, c) semi IPN covalente | 7 |
| Figura 1.2. Ionización del ácido acrílico | 12 |
| Figura 1.3. Expansión de la cadena del PAA | 13 |
| Figura 1.4. Síntesis del ácido acrílico a partir de la acroleína | 14 |
| Figura 1.5. Estructura del ácido acrílico | 14 |
| Figura 1.6. 4, 4-azobis (4-ácido cianoaléxico) | 21 |
| Figura 1.7. Estructura de la N, N' metilenbis acrilamida | 22 |
| Figura 1.8. Semi-entrecruzamiento del PAA con la NNMBA | 25 |
| Figura 1.9. Entrecruzamiento completo del PAA con la NNMBA | 25 |
| Figura 1.10. Grupo uretano en la estructura de un poliuretano sencillo | 27 |
| Figura 1.11. Estructura condensada del aceite de ricino | 28 |
| Figura 1.12. Fórmula estructural del ácido de ricinoléico | 29 |

| | |
|---|----|
| Figura 1.13. Estructura del 2, 4 TDI | 30 |
| Figura 1.14. Resonancia de la estructura del isocianato | 32 |
| Figura 1.15. Fórmula del dibutil dilaurato de estaño | 34 |
| Figura 1.16. Unidad básica de la celulosa | 36 |
| Figura 1.17. Hidroxietil celulosa | 37 |
| Figura 1.18. Acetato de celulosa | 38 |
| Figura 2.1. Placas para moldeo de las IPN's | 54 |
| Figura 2.2. Dispositivo ATR | 60 |
| Figura 2.3. Duroméetro tipo A | 62 |
| Figura 3.1. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% AC (2% ACVA, 1.5% NNMBA) | 69 |
| Figura 3.2. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2% ACVA, 1.5% NNMBA) | 70 |
| Figura 3.3. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% AC (3% ACVA, 2.5% NNMBA) | 70 |
| Figura 3.4. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (3% ACVA, 2.5% NNMBA) | 71 |
| Figura 3.5. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA) | 72 |
| Figura 3.6. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA) | 72 |
| Figura 3.7. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% HEC (3% ACVA, 2.5% NNMBA) | 73 |
| Figura 3.8. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (3% ACVA, 2.5% NNMBA) | 74 |
| Figura 3.9. Termogramas del PU y PAA estándar | 77 |
| Figura 3.10. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% AC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) | 77 |
| Figura 3.11. Termogramas de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) | 78 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.12. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% HEC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) | 78 |
| Figura 3.13. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA) | 79 |
| Figura 3.13. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA) | 80 |
| Figura 3.15. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% AC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) | 80 |
| Figura 3.16. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% HEC (3% ACVA, 2.5% NNMBA) | 81 |
| Figura 3.17. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% AC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) | 82 |
| Figura 3.18. Módulos de almacenamiento obtenidos por DMA para los estándares de PU y PAA | 84 |
| Figura 3.19. Curvas de tangente δ para los estándares de PU y PAA obtenidos por DMA | 85 |
| Figura 3.20. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) obtenidos por DMA | 86 |
| Figura 3.21. Curvas tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) obtenidos por DMA | 87 |
| Figura 3.22. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) obtenidos por DMA | 88 |
| Figura 3.23. Tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) obtenidos por DMA | 89 |
| Figura 3.24. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) obtenidos por DMA | 90 |
| Figura 3.25. Tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) obtenidos por DMA | 91 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.26. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) obtenidos por DMA | 92 |
| Figura 3.27. Tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) obtenidos por DMA | 93 |
| Figura 3.28. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidos por DMA | 94 |
| Figura 3.29. Tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5, 2.5) obtenidos por DMA | 95 |
| Figura 3.30. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidos por DMA | 96 |
| Figura 3.31. Tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidos por DMA | 97 |
| Figura 3.32. Espectro de infrarrojo de PU estándar | 102 |
| Figura 3.33. Espectro de infrarrojo del PAA estándar | 103 |
| Figura 3.34. Espectro de infrarrojo de IPN's - 1% AC (2% ACVA, 1.5% NNMBA) | 103 |
| Figura 3.35. Espectro de infrarrojo de IPN's - 1% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA) | 104 |
| Figura 3.36. Espectro de infrarrojo de IPN's - 3% AC (2% ACVA, 1.5% NNMBA) | 105 |
| Figura 3.37. Espectro de infrarrojo de IPN's - 3% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA) | 105 |
| Figura 3.38. Espectro de infrarrojo de IPN's - 3% AC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) | 106 |
| Figura 3.39. Espectro de infrarrojo de IPN's - 3% HEC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) | 106 |
| Figura 3.40. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% AC, 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) | 110 |
| Figura 3.41. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% AC, 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) | 112 |
| Figura 3.42. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (1% AC, 3% ACVA, 2.5%) | 113 |
| Figura 3.43. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% AC, 3% ACVA, 2.5% NNMBA) | 115 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.44. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% HEC, 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) | 116 |
| Figura 3.45. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% HEC – 2.5% ACVA, 2.5 % NNMBA) | 118 |
| Figura 3.46. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (1% HEC, 3% ACVA, 2.5%) | 119 |
| Figura 3.47. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% HEC, 3% ACVA, 2.5% NNMBA) | 121 |
| Figura 3.48. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de papaína (3% HEC - 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) | 129 |
| Figura 3.49. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de papaína (3% HEC - 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) | 130 |
| Figura 3.50. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de papaína (3% AC - 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) | 131 |
| Figura 3.51. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de papaína (3% AC - 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) | 131 |
| Figura 3.52. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de ureasa (3% HEC - 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) | 132 |
| Figura 3.53. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de ureasa (3% HEC - 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) | 133 |
| Figura 3.54. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de ureasa (3% AC - 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) | 134 |
| Figura 3.55. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de ureasa (3% AC - 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) | 134 |
| Figura 3.56. Termogramas de pérdida de peso de PU y PAA estándares | 143 |
| Figura 3.57. Derivadas de pérdida de peso de PU y PAA estándares obtenidas por TGA | 144 |
| Figura 3.58. Termogramas de pérdida de peso de IPN's (3% HEC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) | 144 |
| Figura 3.59. Derivadas de pérdida de peso de IPN's (3% HEC – 2.5% ACVA, 2.5% | 145 |

| | |
|---|-----|
| NNMBA) obtenidas por TGA | |
| Figura 3.60. Termogramas de pérdida de peso de IPN's (1% HEC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) | 146 |
| Figura 3.61. Derivadas de pérdida de peso de IPN's (1% HEC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidas por TGA | 146 |
| Figura 3.62. Termogramas de pérdida de peso de IPN's (3% AC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) | 147 |
| Figura 3.63. Derivadas de pérdida de peso de IPN's (3% AC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidas por TGA | 148 |
| Figura 3.64. Termogramas de pérdida de peso de IPN's (1% AC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) | 149 |
| Figura 3.65. Derivadas de pérdida de peso de IPN's (1% AC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidas por TGA | 150 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1.1. Técnicas de polimerización por radicales libres | 15 |
| Tabla 1.2. Polímeros y copolímeros vinílicos comerciales más importantes preparados por polimerización por radicales libres | 18 |
| Tabla 1.3. Velocidades de descomposición y temperaturas de vida media a 10 hr. para ACVA en diferentes solventes | 21 |
| Tabla 1.4. Temperaturas de transición vítreas T_g y temperatura de fusión T_m de algunos homopolímeros | 21 |
| Tabla 1.5. Aditivos para polímeros | 23 |
| Tabla 1.6. Catalizadores organometálicos | 33 |
| Tabla 2.1. Reactivos y solventes empleados | 46 |
| Tabla 2.2. Contenido de ácidos grasos (aceite de ricino) | 47 |
| Tabla 2.3. Datos generales (aceite de ricino) | 47 |
| Tabla 2.4. Datos de proveedor (TDI) | 49 |
| Tabla 2.5. Información técnica (DBTL) | 49 |
| Tabla 2.6. Información técnica (AC) | 50 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 2.7. Información técnica (HEC) | 50 |
| Tabla 2.8. Información técnica (ACVA) | 51 |
| Tabla 2.9. Información técnica (NNMBA) | 51 |
| Tabla 2.10. Relaciones de PU/PAA | 55 |
| Tabla 2.11. Relaciones de iniciador, catalizador y entrecruzante | 55 |
| Tabla 2.12. Descripción de las condiciones de degradación enzimática | 63 |
| Tabla 2.13. Descripción del material para las pruebas de resistencia química | 64 |
| Tabla 3.1. Porcentaje de absorción de agua de IPN's con AC | 68 |
| Tabla 3.2. Porcentaje de absorción de agua de IPN's con HEC | 68 |
| Tabla 3.3. Módulos de almacenamiento y T_g 's de estándares de IPN's | 83 |
| Tabla 3.4. Temperaturas de transición vítreas de IPN's ($\tan \delta$) | 98 |
| Tabla 3.5. Resumen de módulos de almacenamiento de IPN's obtenidos por DMA | 99 |
| Tabla 3.6. Dureza de IPN's, 1% AC | 123 |
| Tabla 3.7. Dureza de IPN's, 3% AC | 124 |
| Tabla 3.8. Dureza de IPN's, 1% HEC | 125 |
| Tabla 3.9. Dureza de IPN's, 3% HEC | 126 |
| Tabla 3.10. Porcentajes de degradación del grupo carbonilo por acción de la papaína. | 135 |
| Tabla 3.11. Porcentajes de degradación del grupo carbonilo por acción de la ureasa. | 135 |
| Tabla 3.12. Porcentajes de hinchamiento y pérdida de peso de IPN's (3% AC, 2.5% ACVA) con diferentes solventes | 138 |
| Tabla 3.13. Porcentajes de hinchamiento y pérdida de peso de IPN's (3% HEC, 2.5% ACVA) con diferentes solventes | 139 |
| Tabla 3.14. Pérdidas de peso en etapas (2.5 ACVA, 2.5 NNMBA) | 152 |

INTRODUCCIÓN

Se forman redes interpenetradas cuando dos polímeros con cierta funcionalidad son polimerizados y entrecruzados, obteniéndose así una red polimérica interpenetrada (IPN). Una forma de síntesis de estos materiales es hinchar un polímero entrecruzado con un monómero, polimerizando y entrecruzando éste último dentro de la matriz del primero, de manera que las dos redes no tengan enlaces covalentes en común. Las IPN's son obtenidas aún cuando los monómeros no son compatibles cuando se mezclan para ser polimerizados. La IPN puede exhibir separación de fases no macroscópicas y entonces puede ser más fuerte que una mezcla mecánica de polímeros lineales (Rodríguez, 1984, Klempner, 1989, Hourston y col., 1998).

La síntesis de las IPN's se ha desarrollado en forma secuencial o simultánea trayendo consigo ciertas diferencias a los materiales obtenidos. La formación de IPN's 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 (Klempner y Frisch, 1989; Hsieh y col., 1999).

En los últimos años ha incrementado el interés en el desarrollo de las IPN's, las cuales pueden proveer características especiales en aplicaciones específicas. 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. Además, se tienen las ventajas del derivado de celulosa que hacen que estas IPN's 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.

Los poliuretanos componen la única familia más versátil de polímeros que existe. Pueden ser elastómeros, pinturas, fibras y adhesivos, por lo que los poliuretanos son quizás los polímeros en mayor uso hoy en día. El aceite de ricino y sus derivados aunque son recursos renovables se emplean como polioles en la preparación de PU y han sido excelentes candidatos en la formación de materiales industriales útiles gracias a su número de hidroxilo de 163mg KOH/g

y una funcionalidad de 2.7. La síntesis del PU se realiza mediante la policondensación y ésta se lleva a cabo mediante grupos hidroxilo que son los que reaccionan con los grupos isocianato (NCO) o poliisocianatos. La celulosa, así como el aceite de ricino provienen de fuentes naturales renovables. La celulosa existe como material común de las células de las paredes de las plantas. Hay tres grupos potenciales hidroxilo disponibles en cada anillo de anhidroglucosa de la celulosa, lo que la convierte también en fuente de grupos hidroxilo en la modificación de PU (Rivera, 2002).

Los grupos vinílicos del poliácido acrílico (PAA) fueron aprovechados empleando la polimerización por radicales libres para su interpenetración con el PU. El PAA absorbe muchas veces su propio peso, lo cual le otorga aplicaciones en el área médica.

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. 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 (Zavala, 2003).

CAPÍTULO I
MARCO TEÓRICO

1. MARCO TEÓRICO.

1.1. GENERALIDADES.

1.1.1. INTRODUCCIÓN A LAS REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS.

Las redes poliméricas interpenetradas (IPN's) fueron obtenidas hace poco más de treinta años y, en años recientes, han sido un prominente miembro de la familia de los polímeros. Las IPN's han sido sintetizadas en forma 100% sólidas y en solución (solvente o dispersión acuosa), iniciando como monómeros o prepolímeros ambos con sus respectivos agentes de entrecruzamiento, catalizadores/iniciadores. Además las IPN's se obtienen también como plásticos, elastómeros, recubrimientos, adhesivos, materiales por moldeo, por inyección reactiva (RIM), espumas y compositos (Klempner y Frisch, 1989).

Un concepto de IPN's, es la combinación de dos polímeros en forma de una red, de las cuales al menos uno de ellos es sintetizado y/o entrecruzado en presencia inmediata del otro sin ningún tipo de enlace covalente entre ellos (Rodríguez, 1984; Sperling, 1992, Hourston y col., 1998).

La formación de las IPN's puede ser en forma "secuencial" o "simultánea" para obtener redes, trayendo consigo una remarcada sinergia en propiedades mecánicas, térmicas y absorción de energía. Este efecto sinérgico puede ser atribuido a un incremento en la densidad de entrecruzamientos donde las redes son formadas por la interpenetración de una con la otra. La formación de IPN's es también el único método con el cual se pueden combinar dos o más redes interpenetradas (Klempner y Frisch, 1989; Hsieh y col., 1999).

La expresión red polimérica semi interpenetrada (semi-IPN) es otra clase de red que se origina 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 (Rodríguez, 1984).

Muchas IPN's son sistemas heterogéneos que comprenden una fase hule y una vítrea, produciendo un efecto de sinergia dando como consecuencia una gran fuerza al impacto o reforzamiento, ambas características son dependientes de la continuidad de fase. Existen cuatro tipos de IPN's, que incluyen las IPN's secuenciales, IPN's simultáneas, semi-IPN's y homo-IPN's (CRC Press LLC, 1989).

Las IPN's idealmente, son mezclas de dos o más polímeros entrecruzados, las cuales están dispersos o mezclados en niveles. El grado de interpenetración en las IPN's depende del grado de entrecruzamiento. Las IPN's que tienen una elevada relación de entrecruzamiento muestran una buena compatibilidad. Además, se sabe que en los sistemas que tienen grupos sustituyentes, estos pueden actuar como donadores y/o receptores de hidrógeno, pudiéndose formar complejos reversibles a través de los enlaces de hidrógeno (Díez y col., 2002).

Las IPN's densamente entrecruzadas con excelentes propiedades mecánicas y térmicas, son ampliamente usadas en muchas aplicaciones industriales y su alto grado de homogeneidad es muchas veces considerados como un prerrequisito para su desempeño. Desde un punto de vista tecnológico, uno de los factores decisivos en el diseño de cualquier material basado en mezclas de polímeros es su grado de compatibilidad, contrario al concepto termodinámico de miscibilidad (u homogeneidad) el cual requiere de la existencia de una fase sencilla con propiedades isotrópicas. En otras palabras, un material tecnológico puede ser categorizado como compatible si este se comporta como constituido por una fase sencilla caracterizada por una temperatura de transición vítrea sencilla (T_g), aunque termodinámicamente hablando, esta es una mezcla inmiscible o parcialmente inmiscible aún con un alto grado de dispersión de fase. A este respecto es muy importante estudiar el efecto de la interpenetración del estado de la fase de las redes poliméricas (Lipatov y col., 1999, Hsieh y col., 1999). En particular, la complicada morfología de las IPN's puede relacionarse con la existencia de limitaciones estéricas que podrían resultar en una parcial interpenetración, incrementando los defectos topológicos en la estructura de la IPN. El estudio de la dinámica de relajación en un amplio intervalo de temperatura superior e inferior a la T_g , lo cual resulta útil para clarificar la

regulación de los mecanismos de acoplado de las propiedades visco elásticas de la red entera (Bartolotta y col., 2002).

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. En el método simultáneo en el que son creadas IPN's simultáneas, todos los reactantes son introducidos a un reactor donde son mezclados juntos y se lleva a cabo el inicio, la evolución y terminación de la formación de las IPN's (Klempner y Frisch, 1989).

Las IPN's actualmente constituyen una rama de gran desarrollo en la tecnología de mezclas de polímeros, las cuales podrían combinar íntimamente las propiedades de dos polímeros entrecruzados en la forma de una red (Hsieh y col., 1999).

Las IPN's consisten de dos o más polímeros entrecruzados, los cuales se mantienen unidos por entrecruzamientos, y presentan unos cuantos enlaces covalentes accidentales entre estos polímeros. Además, estos enredos deben ser de naturaleza permanente y deben mantenerse los entrecruzamientos de un polímero con respecto al otro siempre independientes (Schulz y Frisch, 1997; Hsieh y col., 1999; Oertel, 1993).

La separación de las microfases en las IPN's es un fenómeno importante, el cual se explica como un acoplamiento entre la interacción de la cadena y el efecto de irreversibilidad de los entrecruzamientos cercanos, estos usualmente previenen la separación de fase. Además, debido a la incompatibilidad termodinámica de los polímeros, las IPN's tienen una morfología multifase. Sin embargo si la mezcla es obtenida de forma simultánea, la separación de fase puede ser controlada cinéticamente por interconexiones permanentes de las cadenas (Schulz y Frisch, 1997).

Los últimos años han sido de un desarrollo sustancial en el campo de las mezclas de polímeros. Esto es debido a que los materiales poliméricos tienen propiedades útiles que no se

han encontrado en ningún otro polímero comercial sencillo, si no en la combinación de polímeros que no son miscibles (IPN's). En tales materiales di o multifase, existe una fuerte relación entre la estructura de fase y sus propiedades finales. Así, las IPN's presentan las propiedades técnicas que generalmente requieren de una suficiente compatibilidad entre los polímeros para dar las mezclas, en las que además el área interfacial de las fases sea tan grande para que la distribución de fase final sea estable (Ohlsson y col., 1996).

En la figura 1.1. se presenta una clasificación general de los tipos de redes poliméricas interpenetradas (Sperling, 1981).

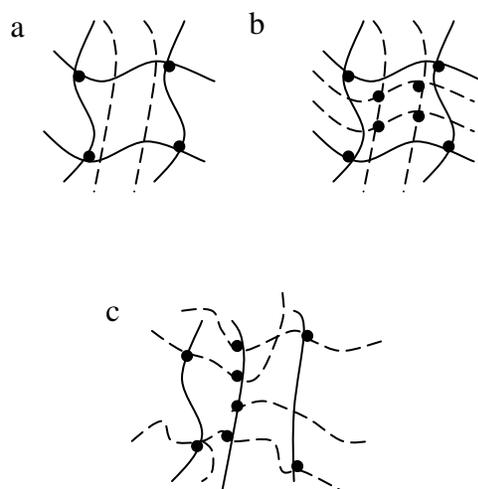


Figura 1.1. Tipos de redes poliméricas interpenetradas a) semi-IPN b) IPN completa, c) semi-IPN covalente

1.1.2. ESTUDIOS DE LAS REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS.

A pesar del hecho de que los dos polímeros no sean compatibles cuando se mezclan mecánicamente, la red puede exhibir separación de fases a nivel microscópico y entonces puede ser más fuerte. Idealmente, los polímeros deben ser interpenetrados a un nivel intermolecular. Estos polímeros están cercanamente relacionados a otros materiales multicomponentes, conteniendo cadenas en una forma completamente enmarañada, como las

mezclas de polímeros, los polímeros injertados y los polímeros en bloque. Además, las IPN's pueden distinguirse de otros sistemas de polímeros multifase de tres formas:

- i) en presencia de solventes las IPN's se hinchan pero no se disuelven
- ii) el flujo y el deslizamiento son suprimidos
- iii) como resultado de la incompatibilidad mutua, una IPN exhibe ciertas características morfológicas como la separación de fases a nivel microscópico (Hourston y col., 1998; Rodríguez, 1984; Sperling, 1981).

La separación de las microfases en las IPN's es un fenómeno importante, el cual se explica como un acoplamiento entre la interacción de la cadena y el efecto de irreversibilidad de los entrecruzamientos cercanos, estos usualmente previenen la separación de fase. Además, debido a la incompatibilidad termodinámica de los polímeros, las IPN's tienen una morfología multifase. Sin embargo, si la mezcla es obtenida de forma simultánea, la separación de fase puede ser controlada cinéticamente por interconexiones permanentes de las cadenas (Schulz y Frisch, 1997; Hsieh y col., 1999; Oertel, 1993).

Puesto que las IPN's consisten de polímeros entrecruzados, su morfología es bastante complicada y las leyes generales no han establecido aún la relación exacta entre la síntesis y la morfología. Las redes de polímero interpenetradas y semi-interpenetradas con una red de PU y además entrecruzadas con polimetilmetacrilato (PMMA) o con un poliestireno lineal, se sintetizaron con el propósito de efectuar una investigación por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para estimar el grado de mezclado del polímero en tales redes con los parámetros de síntesis. La evolución de la RMN en las redes de PU y PMMA permitió concluir que las redes de éstos materiales, están más íntimamente mezclados mediante el método secuencial (Parizel y col., 1994).

Para explicar las propiedades térmicas y mecánicas de las redes, ha sido introducido el concepto de "agrupamiento rígido". Las redes de PU exhiben una estructura de fase sencilla con módulo y temperatura de transición vítrea (T_g) dependiente de la concentración de elasticidad de las cadenas activas de la red por unidad de volumen. La rigidez de los

agrupamientos proviene de pequeñas unidades de diisocianato y trimetilolpropano conectados por enlaces de uretano (Nabeth y col., 1996).

Investigaciones basadas en los análisis de RMN y FTIR permitieron establecer en las IPN's *in situ* secuenciales, que las dos redes se formaran una después de la otra, y se cree que la red formada primero impide una gruesa separación de fase en el material final. Esto es contrario al otro tipo de IPN's *in situ* simultáneas, en las cuales la formación de ambas redes es iniciada a la vez mientras que procede la reacción, más o menos de manera simultánea (Widmaier y Drillières, 1997; Parizel y col., 1993).

1.1.2.1. REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS DE PU A BASE DE ACEITE DE RICINO.

Basados en el aceite de ricino, se sintetizaron dos tipos de IPN's compuestas de dos componentes: PU y un polímero vinílico o metacrílico a temperatura ambiente, utilizando el peróxido de benzoilo y N,N-dimetil anilina. La IPN se obtuvo por la polimerización del aceite de ricino (poliol poliéter) con grupos NCO y monómeros vinílicos o metacrílicos. Las condiciones de síntesis afectan las propiedades mecánicas de los dos tipos de sistemas de IPN's estudiadas. Debido a que la síntesis simultánea genera una mayor compatibilidad entre los polímeros de la IPN, mientras que la síntesis secuencial produce una mayor separación de fases en los componentes de la IPN (Xie y Guo, 2002).

Iniciado por Sperling, el trabajo de investigación con IPN's utilizando fuentes naturales ha ganado importancia a través del tiempo. Las fuentes renovables incluyen algunos de los triglicéridos de aceites naturales tales como el aceite de ricino, vernonia y lasquerella palmeri. Los aceites de algunas plantas contienen triglicéridos de ácidos ricinoléicos. Un gran número de IPN's a base de PU y aceite de ricino, isocianatos con cardanil metacrilato y sus homopolímeros se sintetizaron utilizando el peróxido de benzoilo como iniciador y etilenglicol dimetacrilato como agente de entrecruzamiento, estudiando el comportamiento de absorción

del solvente de las diferentes IPN's, así como las propiedades térmicas y los parámetros cinéticos de la degradación térmica (Das y col., 1997).

Lu y col. en 2003 realizaron estudios de IPN's de PU de aceite de ricino y una fibra soluble derivada de la planta del konjac (B-KGM). Encontrándose mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) un resultado de dos T_g 's para ambos componentes y una T_g para el PU de $\sim 25^\circ\text{C}$. Este resultado de la presencia de dos T_g 's fue confirmado en el análisis dinámico mecánico (DMA) en la $\tan \delta$, donde también se encontró que el cociente de la transición para el PU aumentaba conforme al B-KGM disminuía en la IPN. El mismo resultado en el modulo de almacenamiento donde también se observaron dos transiciones para los componentes individuales, así como el decremento de rigidez conforme se incrementó la temperatura en las IPN's analizadas por esta técnica.

Huang y Zhang en 2002 al estudiar el efecto de la relación molar NCO/OH en la estructura y propiedades de IPN's con injertos, determinaron por DSC las T_g 's de $\sim 24^\circ\text{C}$ para la fase del PU, lo cual se atribuyó a un cociente elevado de la relación de NCO/OH, resultando en un incremento de la T_g del PU estándar, la cual se presenta generalmente en el orden de -32°C para el aceite de ricino. Además de los injertos en la cadena principal del PU lo cual origina restricciones en los movimientos de los segmentos de la cadena. Cuando se realizó el DMA las T_g 's se situaron alrededor de $\sim 31^\circ\text{C}$, valor superior al detectado por DSC, esto debido a la naturaleza dinámica del análisis. La disminución del ensanchamiento de los picos de las transiciones α se debió también a la disminución de la relación NCO/OH (Huang y col., 2002).

Al estudiar un sistema de IPN's sintetizados por el método secuencial de PU y poliestireno (PS) Siddaramaiah y col. en, 1999, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se determinó que el tamaño de los dominios de PU/PS para una relación de 75/25 eran mucho menores que para la relación 50/50. La morfología de la muestra con un elevado contenido de PU fue diferente a aquellas con un mayor contenido de PS. Además de que se pudo identificar la presencia de dos fases distintas debido a los componentes individuales de la red,

conformada por la red de PU sintetizado primero y entrecruzado con el PS posteriormente. (Siddaramaiah y col., 1999).

Vlad y col., en 2002, al sintetizar una serie de IPN's de PU y polisiloxano encontraron que la morfología de sus materiales exhibía variaciones en los grados de separación de fases, lo que otros autores soportan con la miscibilidad de los polímeros constituyentes de la IPN. Los estudios resultantes mostraron una fase bicontinua. Cuando las fuerzas termodinámicas dominan el sistema en reacción, se obtiene por resultado una separación de fase antes de que ocurra el impedimento por ramificación o entrecruzamiento. Se demostró que los sistemas con mayor contenido de PS (40 y 60%) presentaban un mayor grado de separación de fase, situación no presentada en los sistemas con parcial miscibilidad (PU 80 y 20%).

Lu y Zhang, L. en 2002 con la caracterización de microscopía electrónica de barrido de IPN's de PU y fibra de konjac (B-KGM), encontraron una arquitectura porosa y de secciones fracturadas, con lo que se llegó a la conclusión de que existía una buena o regular miscibilidad entre los componentes. Donde la parte clara de las micrografías pertenecía al PU y la parte oscura al vacío de los poros. Y al disminuir la fase del PU en las IPN's, el B-KGM se convertía en la fase dominante hasta llegar a un punto de equilibrio e inversión de las fases.

Al realizar estudios de microestructura y propiedades tensiles en IPN's de PU/PU-bismaleimida-bismaleimida modificada, Cai y col., en 2000, encontraron mediante SEM que las IPN's de PU puro eran de morfología lisa y brillantes, lo que sugería pobre a la resistencia a la fractura y que al disminuir éste en las IPN's esta propiedad iba disminuyendo. De tal forma que el brillo se reducía y que el grado de compatibilidad o entrecruzamiento entre los componentes hacían a las IPN's más resistentes en cierto grado a la fractura (Cai y col., 2000).

Hsieh y col. en 2001 durante el estudio de comportamiento mecánico y morfología de IPN's con injerto de uretano y bismaleimida epóxica modificada, en la compatibilidad y morfología, se encontró una superficie homogénea. Además de una rugosidad que iba en aumento cuando el contenido de injerto de uretano y bismaleimida epóxica modificada se incrementaba

también, lo cual significó que existía una buena compatibilidad entre los componentes del material. Una característica encontrada en las micrografías fue la presencia de muchas líneas de fractura o “marcas de playa (beach line)”, lo cual sustenta la teoría de la separación de fases cuando el contenido de injerto era menor en los materiales estudiados (Rubber, natural and synthetic-general test methods; carbon black, 1994).

1.2. POLIÁCIDO ACRÍLICO, PAA.

Es lo que llamamos un polielectrólito, es decir, una unidad repetitiva, un grupo funcional ionizable. Los electrólitos son componentes que tienden a separarse. Si se les coloca en agua, se separarán en iones positivos y negativos agua, formando iones H_3O^+ como en la figura 1.2. En el PAA, todas esas cargas negativas van a repelerse entre sí, por lo tanto la cadena se estira. Para este caso, es un ácido carboxílico. El PAA absorbe enormes cantidades de agua; una ilustración de como se presenta la ionización de la cadena del PAA aparece en la figura 1.3. Éste polímero absorbe muchas veces su propio peso sin ninguna dificultad. Los polímeros como éstos se denominan super-absorbentes. Los acrilatos son una familia de polímeros que pertenece a los polímeros vinílicos. Los poliacrilatos derivan obviamente de monómeros acrilatos. Los monómeros acrilato son ésteres que contienen grupos vinílicos, directamente enlazados al carbono del carbonilo (<http://www.psrc.usm.edu/spanish/acrylate.htm>, 1996).

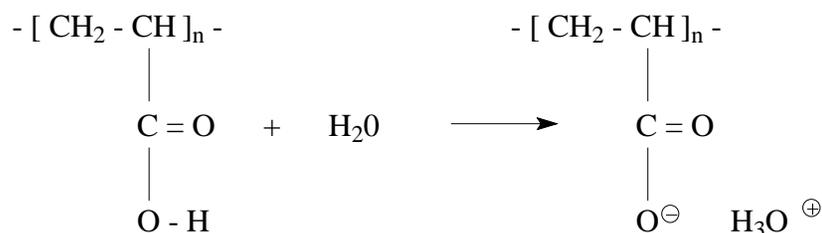


Figura 1.2. Ionización del ácido acrílico

Todas esas cargas negativas van a repelerse entre sí. Esto ocasiona un extraño comportamiento de la cadena polimérica. Cuando están en solución, las moléculas neutras tienden a enrollarse

formando lo que los científicos denominan un *ovillo al azar*. Pero cuando las cadenas poliméricas se encuentran pobladas de cargas negativas (lo cual produce su repulsión mutua) el polímero no puede enrollarse. Por lo tanto la cadena se estira, como se ilustra en la figura 1.3.

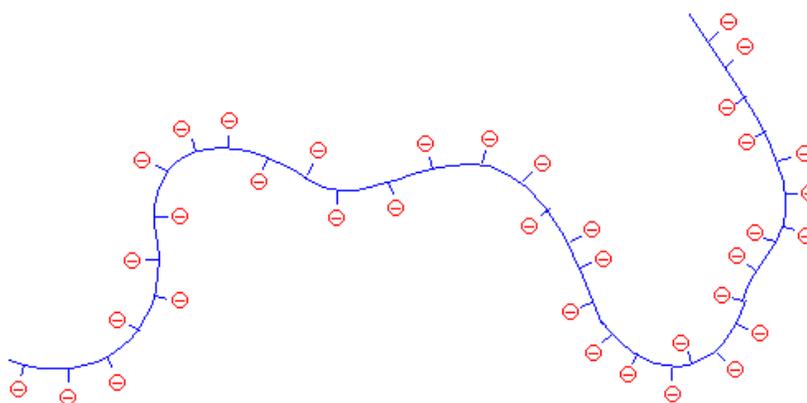


Figura 1.3. Expansión de la cadena del PAA.

Esto hace que la solución que vuelva más viscosa. Cuando la cadena de polielectrolito se expande, ocupa más espacio y se hace más resistente a fluir a través de las moléculas de solvente que la rodean. Por lo tanto la solución se vuelve viscosa (<http://www.psrc.usm.edu/spanish/acrylate.htm>,1996).

1.2.1. ÁCIDO ACRÍLICO.

El ácido acrílico, también conocido como ácido 2-propenoico, y sus ésteres $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$, también se conocen como acrilatos. Se usa como intermediario en la producción de acrilatos, Los polímeros del ácido y sus sales sódicas se utilizan como floculantes y dispersantes. El ácido acrílico se obtiene a partir de la acroleína que se utiliza principalmente para la producción de D,L-metionina (aminoácido esencial que se usa como complemento en la alimentación animal) y ácido acrílico (usado en la fabricación de acrilatos). El método más

empleado para obtener ácido acrílico (ácido propenoico) es la oxidación de la acroleína y se ejemplifica en la figura 1.4.

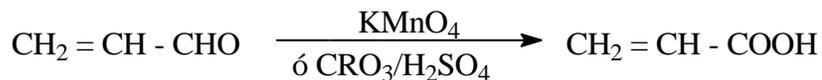


Figura 1.4. Acroleína Ácido acrílico Síntesis del
 ácido acrílico a partir de la acroleína

El ácido acrílico es un líquido incoloro que desprende un olor irritante a temperatura y presión normales (25° C y 1 atm.). Su umbral de olor es bajo. Tiene un punto de fusión de 12° C y un punto de ebullición de 141.6° C. Es miscible en agua y en la mayor parte de disolventes orgánicos y polimeriza fácilmente. El ácido acrílico se utiliza como materia prima en la producción de ésteres acrílicos y como monómero para ácidos y sales poliacrílicos (<http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/acroleina.htm>, 2007).

El ácido acrílico es un ácido carboxílico. El poli(ácido acrílico) absorbe enormes cantidades de agua. Absorbe muchas veces su propio peso sin ninguna dificultad. Los polímeros como éstos se denominan super-absorbentes. Los acrilatos son una familia de polímeros que pertenece a un tipo de polímeros vinílicos. Los monómeros acrilato son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del carbonilo. Curiosamente el monómero acrílico más simple y menos conocido, es el ácido acrílico y su estructura se muestra en la figura 1.5. (<http://www.psrc.usm.edu/spanish/acrylate.htm>).

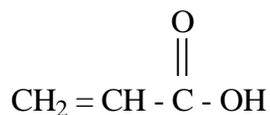


Figura 1.5. Estructura del ácido acrílico

1.2.2. POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.

Puesto que la mayoría de los plásticos, elastómeros y algunas fibras se producen por polimerización por radicales libres, este método es obviamente el de mayor importancia desde el punto de vista comercial. Como ocurre en otras reacciones de polimerización, la polimerización por radicales libres consta de etapas (iniciación, propagación y terminación). A diferencia de los iniciadores catiónicos y aniónicos obtenidos a partir de la separación heterolítica de los pares iónicos como H^+ , HSO^4- , y Bu^- , Li^+ , respectivamente, los iniciadores de radicales libres se obtienen por separación homolítica de enlaces covalentes. La formación de radicales libres depende de fuerzas de alta energía o de la existencia de enlaces covalente débiles. La polimerización por radicales libres puede efectuarse en masa, suspensión, solución o emulsión. En la tabla 1.1 se enlistan las ventajas y desventajas de estas técnicas (Seymour y Carraher, 1995).

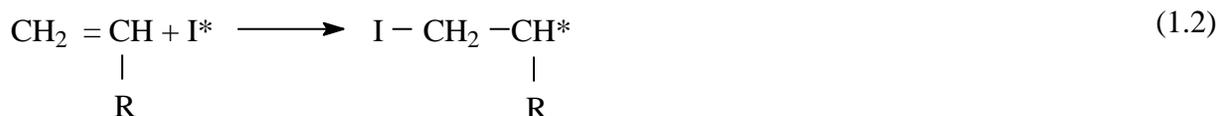
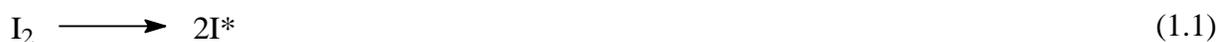
Tabla 1.1. Técnicas de polimerización por radicales libres

| Método | Ventaja | Desventaja |
|------------|--|--|
| Masa | Sencilla; sin problemas de contaminación | Reacción exotérmica que dificulta el control de la reacción; elevada viscosidad |
| Suspensión | Fácil dispersión de calor; baja viscosidad; el polímero se obtiene en forma granular y puede ser usado directamente. | Requiere de lavado y secado; puede ocurrir aglomeración; contaminación por estabilizador |
| Solución | Fácil dispersión de calor; baja viscosidad; puede ser usada directamente como solución | Costos de solvente; dificultad para remover el solvente; posibles reacciones de transferencia de cadena con el solvente; posible contaminación ambiental |
| Emulsión | Fácil dispersión de calor; baja viscosidad; se obtienen elevados pesos moleculares; puede ser usado | Contaminación por emulsificante y otros aditivos; se necesitan de agentes de transferencia de cadena para controlar el |

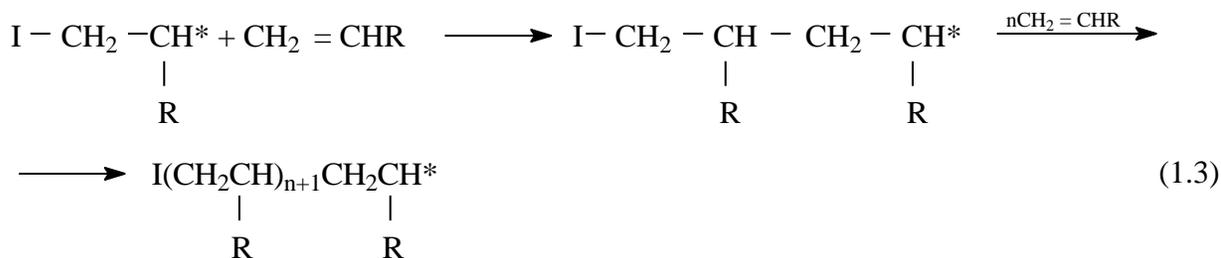
| | | |
|--|---|---|
| | directamente como emulsión; trabajan como polímeros adhesivos | grado de polimerización; se requiere de lavado y secado de los polímeros en masa. |
|--|---|---|

Son esenciales tres etapas para la formación de un polímero de alto peso molecular.

I. La iniciación, que consiste en la creación de un centro “activo”, tal como un radical libre o ion carbonio, como se ejemplifica en las ecuaciones siguientes (Painter, 1994).



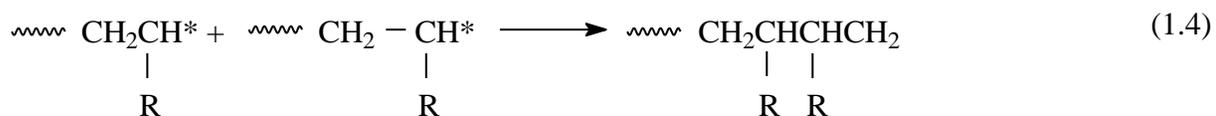
II. La propagación es la adición de monómero en el extremo de una cadena en crecimiento. Esta etapa generalmente es muy rápida (por ejemplo se puede alcanzar un peso molecular de 10^7 en 0.1 s), hasta alcanzar el peso molecular final.



III. La terminación es la etapa final, en la cual ocurre la desactivación de los centros activos y puede efectuarse de tres maneras:

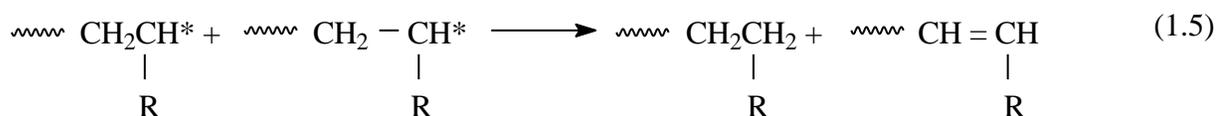
1. Terminación por acoplamiento de radicales:

En este caso, los radicales libres con sus cargas desapareadas son capaces de llevar al cabo una combinación de las mismas, terminando el crecimiento de la cadena de polímero.



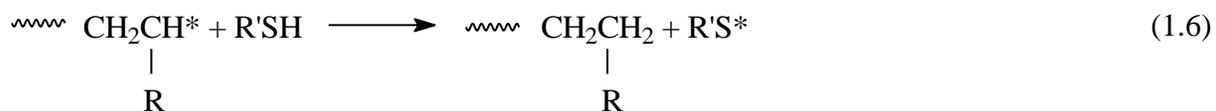
2. Desproporcionación o dismutación de dos radicales:

Esta terminación ocurre cuando un átomo, usualmente hidrógeno de un radical, es transferido desde la cadena de un polímero hacia otro radical de polímero, estabilizando ambos radicales, formándose además en uno de ellos un doble enlace.



3. Transferencia de cadena:

La transferencia de cadena ocurre cuando un átomo de hidrógeno u otro átomo, es transferido desde una molécula en el sistema al radical del polímero, formándose otra especie capaz de seguir reaccionando.



En la tabla 1.2. se muestran los polímeros y copolímeros vinílicos comerciales más importantes preparados por polimerización por radicales libres (Sperling, 1981, Rodríguez, 1984).

Tabla 1.2. Polímeros y copolímeros vinílicos comerciales más importantes preparados por polimerización por radicales libres^a (Gum y col., 1995).

| Polímero/copolímero | Aplicaciones |
|--|--|
| Polietileno, baja densidad (LDPE) | Películas para empaque, aislamiento para cables y alambres, juguetes, botellas flexibles, recubrimientos y utensilios domésticos |
| Policloruro de vinilo | Construcción, linóleo, tubería rígida, aislamiento para cables y alambres, películas y hojas |
| Poliestireno ^b | Empaques, espuma aislante, utensilios domésticos, electrodomésticos, juguetes |
| Policloropreno (hule de neopreno) | Llantas, recubrimiento de alambre, mangueras, suelas de zapatos, recubrimientos |
| Polimetil metacrilato | Partes automotrices, tragaluz, paneles decorativos |
| Poliacrilonitrilo | Empacado de alimentos |
| Polivinil acetato | Pinturas acrílicas, adhesivos, y precursores |
| Policloruro de vinilideno ^c | Empacado de alimentos |
| Poliácido acrílico y poliácido metacrílico | Adhesivos, agentes de adelgazamiento, ionómeros |
| Polietil acrilato y polimetil metacrilato | Agentes de adelgazamiento, floculantes |
| Politetrafluoroetileno | Partes para maquinaria, empaques y utensilios antiadherentes |
| Politricloro fluoroetileno | Empaques, aislante de alambres, tubería |
| Polifluoruro de vinilideno | Empaques, recubrimientos protectores tubería |
| Polifluoruro de vinilo | Recubrimientos protectores |
| Resinas alílicas ^d | Lentes, partes electrónicas |
| Hule estireno-butadieno (SBR) | Llantas, linóleo, suelas de zapatos, aislante eléctrico, piezas moldeadas |
| Acrilonitrilo-butadieno (hule de nitrilo) | Tanques de combustible, mangueras para gasolina, adhesivos, impregnación de papel, piel y textiles |

| | |
|--|--|
| Acrilonitrilo-estireno-butadieno (ABS) | Electrodomésticos, partes automotrices, computadoras, maletas, teléfonos, componentes electrónicos |
| Estireno-acrilonitrilo (SAN) | Partes automotrices, cajas para batería, electrodomésticos, muebles, accesorios médicos |
| Estireno-anhídrido maléico (SMA) | Tableros automotrices internas, charolas, envases térmicos |
| Etileno-vinil acetato | Empaque para alimentos, adhesivos, recubrimientos, empaques, recubrimientos para alfombras |
| Copolímero acrilonitrilo-cloruro de vinilo | Fibras textiles |

^aNumerosos copolímeros son manufacturados además del listado

^bPoli(p-metilestireno) está también disponible

^cIncluye copolímeros, principalmente con cloruro de vinilo

^dEntrecruzados de dialil y trialil ester

1.2.3. INICIADORES DE RADICALES LIBRES.

La velocidad de descomposición de iniciadores normalmente sigue una cinética de primer orden y depende del disolvente y la temperatura de polimerización. La velocidad de descomposición de peróxidos tales como el peróxido de benzoilo, puede aumentarse añadiendo pequeñas cantidades de aminas terciarias como la N,N-dimetilanilina. La velocidad de descomposición de los iniciadores puede incrementarse por exposición a la radiación ultravioleta (UV). Por ejemplo el AIBN puede descomponerse a bajas temperaturas mediante radiación ultravioleta de 360nm de longitud de onda (Stevens, 1995; Seymour y Carraher, 1995).

Idealmente un iniciador de radicales libres debe ser relativamente estable a temperatura ambiente, pero debe descomponerse lo suficientemente rápido a la temperatura a la que se forma el polímero para asegurar una reacción completa. Además de la temperatura, la

velocidad de descomposición (k_d) del iniciador dependerá de la relación monómero-solvente del sistema usado. El efecto limitante de las moléculas del solvente (el efecto jaula) el cual produce reacciones “de desperdicio o secundarias”, incluidas las reacciones de recombinación de los radicales al regenerarse el iniciador. El efecto jaula se vuelve más significativo cuando la viscosidad se incrementa (Stevens, 1995; Seymour y Carraher, 1995).

Las ventajas de los iniciadores de radicales libres son:

- Variedad de iniciadores con tiempos de vida media de 10 hr. de 44° a 110°C.
- Fácil control de la reacción de polimerización.
- Obtención de pesos moleculares con elevada linealidad.
- Efecto mínimo por otros componentes en la formulación.
- Funcionalización con grupos terminales.
- Fácil manejo y almacenaje.

1.2.3.1. INICIADOR AZO COMPUESTO.

Los azo compuestos mas comúnmente usados son aquellos que tienen grupos ciano adjuntos al enlace azo; por ejemplo el α , α' -azobis(isobutiro nitrilo) (AIBN), el cual se descompone a relativamente bajas temperaturas (tiempo de vida media 1.3 hr. a 80°C) (Stevens, 1995). El indicador más importante de la actividad de un iniciador es su tiempo de vida media ($t_{1/2}$). El cual es el tiempo requerido para reducir el contenido original de iniciador de una solución de 50%, a una temperatura dada. Asumiendo una cinética de descomposición de primer orden, la cual es cierta para muchos de los iniciadores orgánicos de radicales libres, la vida media ($t_{1/2}$) esta relacionada a la velocidad de descomposición (k_d) como aparece en la ecuación 1.9:

$$t_{1/2} = \ln 2/k_d \quad (1.9)$$

Un iniciador que también tiene amplia aplicación para la polimerización de acrilatos es el 4, 4-azobis(4-ácido cianoaléxico), (ACVA), cuya estructura se presenta en la figura 1.6 (<http://www.sigmaldrich/Brands/Aldrich/>, 2005):

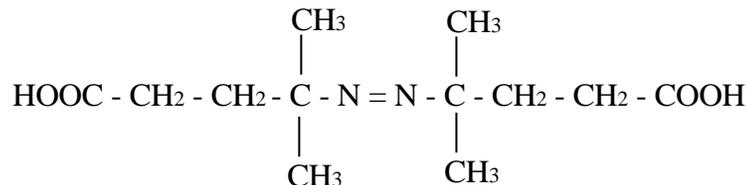


Figura 1.6. 4, 4-azobis (4-ácido cianovalérico)

Las velocidades de descomposición y temperaturas de vida media a 10 hr. del ACVA para algunos solventes aparecen en la tabla 1.3 (<http://www.psrc.usm.edu/spanish/urethane.htm>, 2006):

Tabla 1.3. Velocidades de descomposición y temperaturas de vida media a 10 hr. para ACVA en diferentes solventes

| Solvente | T (°C) | $k_d(\text{s}^{-1})$ | Vida media a 10 hr. |
|----------|--------|----------------------|---------------------|
| Acetona | 70 | 4.6×10^{-5} | 69°C, Agua |
| Agua | 69 | 1.9×10^{-5} | |
| Agua | 80 | 9.0×10^{-5} | |

Algunos valores de temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m) obtenidos utilizando el ACVA están dados en la tabla 1.4. para los homopolímeros más comunes.

Tabla 1.4. Temperaturas de transición vítreas (T_g) y temperatura de fusión (T_m) de algunos homopolímeros

| Monómero | T_g | T_m | Monómero | T_g | T_m |
|--------------------------------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|
| Ácido acrílico | 105 | --- | Formaldehído | 82 | 181 |
| Acilonitrilo sindiotáctico | 125 | 319 | Metil metacrilato, sindiotáctico | 115 | 200 |
| Dimetilsiloxano | 127 | 40 | Nylon 6,6 | 50 | 265 |
| Etileno de alta densidad, HDPE | 125 | 130 | Óxido de etileno | -66 | 66 |

Las ventajas que ofrecen sobre los iniciadores de tipo peróxido:

- Son más estables bajo condiciones medias, por lo que pueden ser almacenados sin sufrir shock-sensible.
- Sufren de descomposición de primer orden; no son sensibles a los metales, ácidos y bases, además de no ser susceptibles de descomposición por inducción de radicales.
- Producen radicales menos energéticos que los peróxidos, así que producen menos ramificaciones y entrecruzamientos.
- Son agentes oxidantes débiles, lo cual les permite ser usados para la polimerización de aminas insaturadas, mercaptanos, y aldehídos sin afectar los pigmentos y colorantes.

1.2.3.2. AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO (N,N' METILENBIS ACRILAMIDA).

El diseño de nuevos productos basados en el entrecruzado y/o espumado de polímeros es muy importante y debido a la posibilidad de creación de productos con unas características, tanto térmicas como mecánicas, muy mejoradas. Por otro lado existen mezclas de polímeros inmiscibles o incompatibles que sufren de una pobre adhesión interfacial que produce un deficiente comportamiento mecánico y mediante agentes reticulantes o agentes de entrecruzamiento se pueden unir y compatibilizar. Dichos agentes aumentan las propiedades físicas de la mezcla incompatible, ya que al favorecer la adhesión entre las interfases producen un aumento en la miscibilidad molecular. Esto hace que se obtengan productos con nuevas características diferentes a las que poseían los materiales de partida. Uno de los agentes de entrecruzamiento más importante es la N, N' metilenbis acrilamida, la cual se ejemplifica en la figura 1.7.

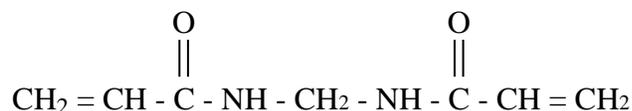


Figura 1.7. Estructura de la N, N' metilenbis acrilamida

Virtualmente cada polímero en uso comercial contiene aditivos, generalmente una combinación de ellos. Su propósito tiene dos objetivos:

1. Alterar las propiedades del polímero
2. Aumentar la procesabilidad del polímero.

En la tabla 1.5. se presentan los aditivos comerciales más importantes de acuerdo a su función (Stevens, 1999).

Tabla1.5. Aditivos para polímeros

| Tipo | Función |
|--|---|
| Modificadores de propiedades mecánicas | |
| Plastificante | Incrementar la flexibilidad |
| Modificadores de impacto | Mejorar la fuerza al impacto |
| Rellenos de refuerzo | Incrementar las propiedades de dureza |
| Agentes de nucleación | Modificar las propiedades de cristalinidad |
| Modificadores de propiedades de superficiales | |
| Agentes antibloqueo y deslizamiento | Previenen la adhesión de hojas y películas |
| Lubricantes | Previenen la adhesión en la maquinaria |
| Agentes antiestáticos | Previenen las cargas estáticas en la superficie |
| Agentes de acoplamiento | Mejoran la interacción polímero/relleno |
| Agentes humectantes | Estabilizan la dispersión del relleno |
| Agentes antiempañantes | Dispersan las gotas de agua en las películas |
| Modificadores de propiedades químicas | |
| Retardantes de flama | Reducen la flamabilidad |
| Estabilizadores ultravioleta | Mejoran la estabilidad a la luz |
| Antioxidantes | Previenen la degradación oxidativa |
| Biocidas | Previenen el enmohecimiento |

| Agentes modificadores estéticos | |
|---|---|
| Pigmentos y colorantes | Imparten color |
| Aromatizantes | Proporcionan fragancia |
| Desodorantes | Previenen el desarrollo de olor |
| Agentes de nucleación | Mejoran la transmisión de la luz |
| Modificadores de procesamiento | |
| Plastificantes | Reducen la viscosidad al fundido |
| Lubricantes y agentes de deslizamiento | Previenen la adhesión en la maquinaria de proceso |
| Aditivos de bajo perfil | Previenen encogimiento y torcedura |
| Agentes espesantes | Incrementan la viscosidad de las soluciones del polímero o dispersiones |
| Estabilizadores de calor | Previenen degradación durante el procesado |
| Agentes antiespumantes | Reducen la formación de espuma |
| Agentes de soplado | Manufactura de espumas estables |
| Emulsificantes | Estabilizan las emulsiones de polímeros |
| <u>Agentes de entrecruzamiento (curado)</u> | Entrecruzan el polímero |
| Promotores | Aumentan la velocidad de entrecruzado (curado) |

Un ejemplo de como se entrecruza el poliácido acrílico con la N, N' metilenbis acrilamida es mostrado en las figuras 1.8. y 1.9.

El entrecruzamiento se origina cuando los dobles enlaces terminales de ésta reaccionan para unirse con el par electrónico desapareado de la cadena en crecimiento del poliácido acrílico.

1.3. POLIURETANO, PU.

Los PU's comprenden una clase de materiales los cuales varían ampliamente desde hules a termoplásticos vítreos y de ser polímeros lineales a termofijos. Estas características pueden ser controladas en términos de procesado y composición para cumplir una diversidad de requisitos de los productos finales. Al variar las condiciones de procesamiento, las propiedades de los PU se obtienen a la medida de las necesidades para producir estructuras de peso molecular deseadas, así como propiedades físicas; entre otros resultados los PU han probado tener un gran potencial y ser candidatos para fabricar órganos artificiales (Hsieh y col., 1999).

Los polímeros con elevado peso molecular basados en la química propia del grupo isocianato, se caracterizan por tener una amplia variedad en sus propiedades como: suavidad o dureza, termoplástico o termofijo, compacto o en espuma. Estos se moldean en artículos como películas o fibras, en soluciones y dispersiones. Los PU's son preparados mediante polimerización en policondensación, la cual fue descubierta por Otto Bayer en 1937. La policondensación se lleva a cabo mediante grupos funcionales como hidroxilo o grupos amino, que son los que reaccionan con los grupos isocianato (NCO) o poliisocianatos. Los PU's con estructuras adecuadas, pueden ser combinados con otros polímeros, tales como policloruro de vinilo, acrilonitrilo/butadieno/estireno, policarbonato, poliacrilatos, poliésteres insaturados y polióximetilenos tan grandes como su compatibilidad se los permita. Tales mezclas exhiben una muy favorable combinación de propiedades elastoméricas y mecánicas, así como rigidez. La fase sencilla es llamada red polimérica interpenetrada "IPN" que consiste de dos polímeros diferentes. Donde sus redes penetran una en otra, pero estas no forman enlaces químicos.

Las redes de PU que son iónicamente modificadas o contienen segmentos de poliéter hidrofílicos que se hinchan con el agua para formar los llamados hidrogeles. Estos geles llegan a contener más de un 90% de contenido de agua ligado en una forma que no puede ser ésta extraída mecánicamente fuera del gel. Los geles de este tipo son útiles para transportar fragancias e ingredientes activos, como compresas frías/tibias, películas permeables, así como películas altamente lubricantes (Oertel, 1993).

Las composiciones, y concentraciones de la relación NCO/OH pueden afectar la estructura, la organización y flexibilidad de los segmentos rígidos, con la subsiguiente separación de microbase y propiedades mecánicas. Además, la relación NCO/OH, es considerada como una forma eficiente de regular la morfología y propiedades del PU (Huang, J. y Zhang L, 2002). En la figura 1.10 se muestra al grupo uretano formando parte de la cadena principal de un PU simple (<http://www.psrc.usm.edu/spanish/urethane.htm>, 2006).

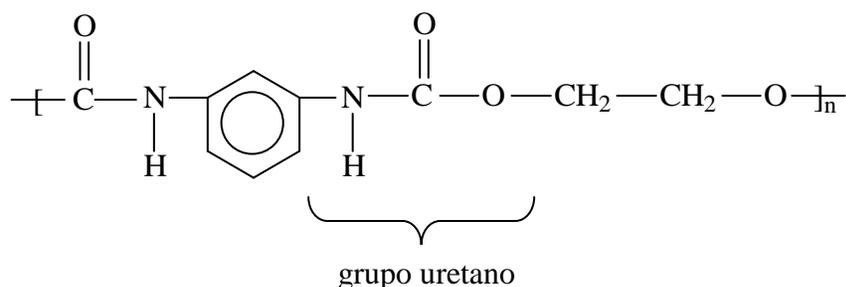


Figura 1.10. Grupo uretano en la estructura de un PU sencillo

1.3.1. POLIOLES.

Los compuestos con varios grupos funcionales hidroxilo (OH) en la molécula, son además de los isocianatos (NCO), componentes esenciales para la formación de PU. Compuestos de bajo peso molecular, como el etilen glicol, glicerina, butanediol, trimetilolpropano, etc., actúan como extensores de cadena o entrecruzantes. Los polioles de alto peso molecular, (con peso molecular promedio superiores a 8000) son los comúnmente usados en la actualidad para la síntesis de PU. Esencialmente es su estructura la cual contribuye a inferir las propiedades finales del PU como producto. Los polioles de elevado peso molecular se obtienen principalmente de dos clases de productos: los polioles poliéter y los polioles poliéster. Estos, son casi exclusivamente manufacturados por medios sintéticos. Hay algunos productos naturales, tales como el aceite de ricino, los cuales son empleados también, pero hoy día, estos tienen un papel menor en la industria del PU.

Los polioles poliéster se volvieron los polioles predominantes desde la primera etapa de introducción de los PU's. Estos polioles pueden ser producidos por la clásica reacción de condensación de dioles o polioles con ácidos dicarboxílicos con la estructura y peso molecular deseados. Estos son los polioles más adecuados para los PU's con propiedades elásticas. Estos polioles fueron también inicialmente usados en la manufactura de espuma de PU después de haber sido descubierta la reacción de espumado en la presencia de agua.

Mientras los polioles poliéster son bien conocidos por ser materia prima adecuada para la manufactura de espuma de PU flexible. Estos polioles son sintetizados por poliadición catalizada en medio álcali de epóxidos a dioles o polioles de bajo peso molecular los cuales se emplean como moléculas de partida (Oertel, 1993).

1.3.1.1. ACEITE DE RICINO.

El aceite de ricino, es un líquido amarillo, claro y viscoso, es un derivado de la planta de la habichuela (*ricinus communis*), que se encuentra en todas las regiones y sub-regiones tropicales. Éste es un triglicérido de ácidos grasos que contiene de 87-90% de ácido ricinoléico (ácido cis-12-hidroxiocetadec-9-enoico), con un número de hidroxilo de 163 mg KOH/g y una funcionalidad promedio de 2.7. El aceite de ricino y sus derivados se emplean como polioles en la preparación de PU, en recubrimientos, adhesivos y compuestos con excelente estabilidad hidrolítica, absorción de impactos y propiedades de aislamiento eléctrico. La estructura aparece en la figura 1.11.

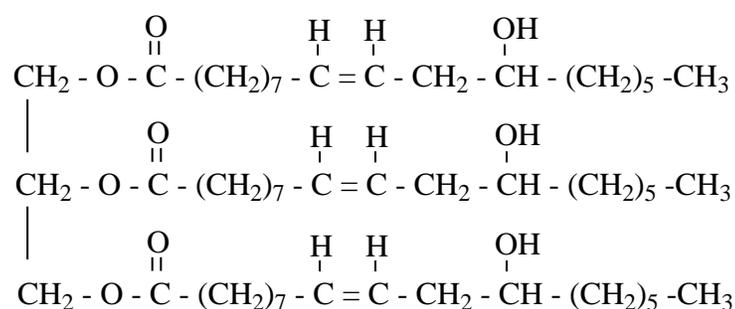


Figura 1.11. Estructura condensada del aceite de ricino

Se ha encontrado también, que son muy útiles en la preparación de espumas de PU flexibles, semi-flexibles y rígidas, con buena resistencia a la humedad, resistencia al impacto y flexibilidad a baja temperatura. La transesterificación del aceite de ricino con compuestos polihidroxilados como la trimetilolpropano glicerina o el propilen-glicol, los cuales resultan en polioles de elevada y baja funcionalidad (<http://www.plasma.kth.se/~olsson/castor.html>). La transesterificación con glicerina, forma una mezcla trifuncional de polioles mono y diglicéridos, con un número de hidroxilo de 300 mg KOH/g. El aceite de ricino basado en polioles con número de hidroxilo de 310 mg KOH/g es utilizado para promover la solubilidad de los pentanos como agentes de soplado en sistemas de espumas rígidas con buena estabilidad dimensional térmica (<http://waynesword.palomar.edu/plmar99.htm>, 1999, <http://www.PUs.com.br/Ingles/Chapter1/15Polyester.htm>, 2002)

El ácido ricinoléico comprende el 90% del total de los ácidos grasos del aceite de ricino y su estructura se ilustra en la figura 1.12 a continuación:

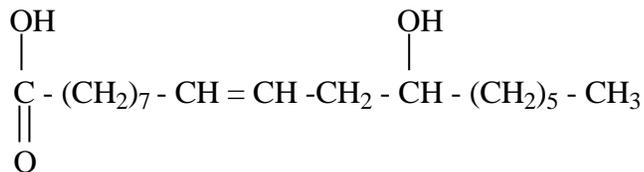


Figura 1.12. Fórmula estructural del ácido de ricinoléico

1.3.2. ISOCIANATOS.

Gracias a su naturaleza, los compuestos conteniendo grupos isocianato son empleados en reacciones de poliadición para unir moléculas de poliéster, poliéter, celulosa, almidón o cualquier compuesto químico conteniendo grupos –OH de manera que estos se convirtieran en polímeros con estructuras de elevado peso molecular y características elásticas o rígidas (De Alva, 1996).

Los isocianatos aromáticos son los más importantes, dado que los grupos isocianato enlazados aromáticamente son de naturaleza más reactiva que al tratarse de isocianatos alifáticos. Mientras que los alifáticos se emplean solo si su reactividad se adapta a la formación del polímero o cuando se requieren propiedades especiales del producto final (Rivera, 2002). El alto contenido de energía y polaridad de la doble ligadura permite múltiples reacciones. Los diisocianatos son compuestos con dos grupos isocianato en la molécula, y se debe entender por poliisocianatos como los compuestos con dos o más grupos isocianatos en la molécula. La cadena principal puede ser de naturaleza aromática, alifática o cicloalifática. Sin embargo los poliisocianatos aromáticos comprenden la clasificación más importante para los procesos de poliadición. Entre los isocianatos, los productos más importantes son:

- Difenil metil diisocianato (MDI)
- Toluen diisocianato (TDI)

1.3.2.1. 2,4-TOLUEN DIISOCIANATO.

Los toluen diisocianatos (TDI's) consisten de una mezcla de isómeros de 2,4 y 2,6 toluen diisocianato. Existen diferencias de reactividad dentro de la misma clase de isocianatos. Las diferencias se originan en su estructura, la influencia de los sustituyentes y del impedimento estérico, el cual juega un papel importante también. Por ejemplo en el caso del 2,4 TDI, el grupo isocianato el cual está en posición "para" del grupo metilo es significativamente más reactivo que el grupo isocianato en posición "orto". Este efecto fue utilizado en la manufactura de espumas de PU; esta es la mayor aplicación para el TDI cuya fórmula aparece en la figura 1.13 (Oertel, 1993).

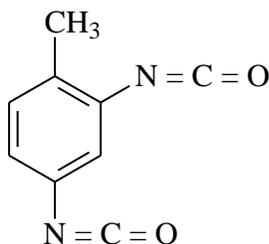


Figura 1.13. Estructura del 2, 4 TDI

El más importante producto de estos es el TDI-80, el cual consiste de un 80% de isómero 2,4 y un 20% de isómero 2,6. Este es el isocianato estándar para la manufactura de las espumas de PU flexible. Aunque es el metileno diisocianato (MDI) el que se produce en mayor escala a nivel comercial.

1.3.2.2. REACCIONES BÁSICAS DEL GRUPO ISOCIANATO.

Para un mejor entendimiento de la química del PU. La clave de las reacciones químicas de estas sustancias está en los poliisocianatos, de acuerdo a la siguiente ecuación general:



Los poliisocianatos han sido conocidos desde la mitad del siglo pasado. La elevada reactividad de los isocianatos, especialmente con reactantes co-nucleofílicos, ha sido siempre de un gran interés para la química orgánica. Sin embargo los poliisocianatos ganaron importancia técnica solo a través de su uso en la química de la poliadición.

Otto Bayer descubrió que los diisocianatos sufren una rápida reacción con los macrodioles para producir PU's en una reacción de poliadición. Se requiere de un isocianato con dos o más grupos -NCO en la molécula para la formación de un PU. Los isocianatos aromáticos así como los alifáticos y ciclo-alifáticos son ideales para realizar la química de formación del PU. La reactividad del grupo isocianato (-N=C=O) está determinada principalmente por el pronunciado efecto positivo y acumulativo del átomo de carbono del doble enlace de nitrógeno, carbono y oxígeno.

En la figura 1.14, la carga positiva hacia el átomo de carbono vuelve obvia una estructura en resonancia, la cual además indica cuantos sustituyentes del radical conteniendo el grupo -NCO pueden también influenciar esta reactividad (Oertel, G., 1994; Gum, 1992).

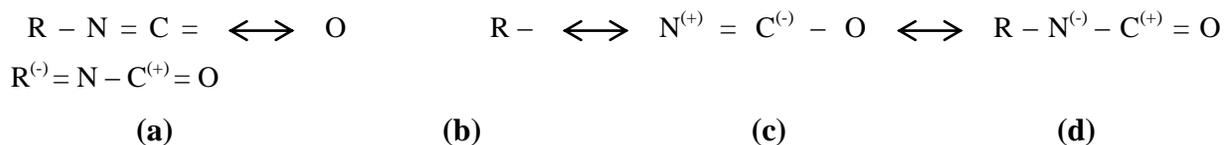


Figura 1.14. Resonancia de la estructura del isocianato

La carga negativa puede estar deslocalizada en R, si R permanece como un radical aromático. Esto también explica la distintiva alta reactividad de los isocianatos aromáticos sobre los isocianatos alifáticos. Los sustituyentes del anillo aromático muestran la conocida influencia del carácter positivo del grupo NCO: la migración del electrón de los sustituyentes hacia la posición orto incrementa la reactividad del grupo NCO, mientras los sustituyentes donadores de electrones disminuyen la reactividad.

1.3.3. ADITIVOS DE POLIURETANO.

Un gran número de aditivos pueden ser utilizados además de los componentes principales en la síntesis de PU's para la síntesis de los PU's. Estos aditivos son utilizados en los procesos actuales de producción de PU o bien, estos contribuyen en una manera deseada a proporcionar las propiedades deseadas a los artículos terminados. Los aditivos son por ejemplo, catalizadores, estabilizadores, agentes de soplado, retardantes de flama y estabilizadores de contra la hidrólisis o degradación oxidativa, así como la degradación a la luz. Otros aditivos son los rellenos y pigmentos (Oertel, 1993).

1.3.3.1. CATALIZADOR DE POLIURETANO.

Los catalizadores organometálicos promueven la formación del polímero la reacción de gelación entre el isocianato y el polioli. De muchos metales disponibles, los compuestos de estaño como el Octoato de Estaño (SnOct) y el Dibutildilaurato de estaño (DBTL) son los más populares. El octoato de estaño es usado en muchos sistemas de espumas flexibles, con

excepción de los sistemas premezclados, donde su baja estabilidad hidrolítica es inaceptable. Un bajo nivel de dibutildilaurato de estaño frecuentemente catalizan elastómeros microleculares, y elastómeros de moldeo (Brandrup, J. y col., 1999).

1.3.3.1.1. DIBUTIL DILAURATO DE ESTAÑO.

Catalizadores tales como el dibutil dilaurato de estaño, tienen un mayor efecto catalítico en la reacción de polimerización entre el isocianato y el grupo hidroxilo que en la reacción de expansión entre el isocianato y el agua.

Un amplio rango de ácidos orgánicos reacciona con esta estructura básica para producir compuestos como el dibutil dilaurato de estaño. En la tabla 1.6 se enlistan los catalizadores mas usados en la formulación del PU (Brandrup, J. y col., 1999).

Tabla 1.6. Catalizadores organometálicos

| Catalizador | Principal Aplicación |
|--|---|
| Octoato de estaño | Catalizador de poliéteres y espumas de moldeo flexibles |
| Dibutil dilaurato de estaño | Microcelular, moldeo por inyección reactiva (RIM) y elástomeros de moldeo |
| Acetato de potasio | Catalizador de propósito general |
| Octoato de potasio | Catalizador de trímeros de isocianatos |
| Tiocarboxilato de dibutil estaño | Retraso de la acción catalítica para RIM y espumas |
| Propionato de fenil mercurico | En solución de glicol para contenedores de compuestos, tales como polvos para retrasar la acción catalítica |
| Octoato de plomo | Catalizador y extensor de cadenas |
| Sales de metales alcalinos, (K_2CO_3 , $NaHCO_3$ y Na_2CO_3) | Catalizador general para reacciones de uretano y polimerización por isocianatos |
| Carbonato de calcio | Relleno con efecto catalítico |

| | |
|-----------------------|--|
| Acetilacetato férrico | Catalizador para sistemas de elástomeros por moldeo. |
|-----------------------|--|

La Figura 1.15 representa la estructura del DBTL.

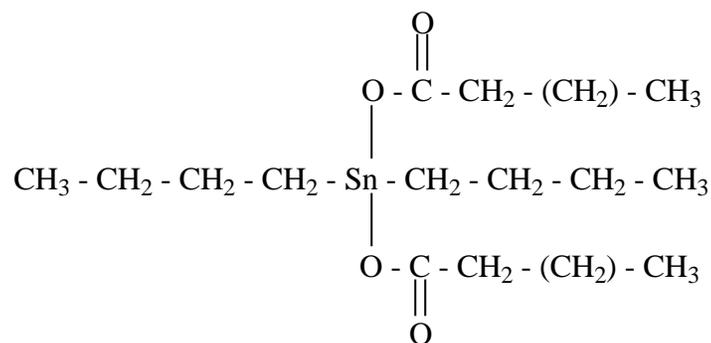


Figura 1.15. Fórmula del dibutil dilaurato de estaño

Los catalizadores órgano metálicos actúan como ácidos de Lewis y se piensa que generalmente es mediante la función de interacción con sitios básicos de los compuestos del isocianato y el polirol. Estos forman un complejo intermedio con un grupo isocianato y el grupo hidroxilo del polirol. La formación de este complejo se inhibe por el impedimento estérico del átomo metálico. Éste efecto estérico es usado como un tipo de acción retardante de la acción catalítica; como no es muy activo a temperatura ambiente, pero se activa cuando la temperatura se incrementa. Existen tres mecanismos complementarios para la activación y formación de estos complejos. Un mecanismo conceptual incluye la activación de las moléculas del isocianato. El polirol ataca este complejo y el átomo de carbón del isocianato se propaga al polímero y regenera el catalizador. En otros mecanismos, el polirol se activa por la formación de un complejo con catalizadores órgano-metálicos. Este aducto puede reaccionar con el isocianato para dar un carbamato, el cual podrá reaccionar con el polirol adicional propagando el polímero y regenerando la especie catalítica.

1.3.3.2. CELULOSA.

La celulosa es uno de muchos polímeros encontrados en la naturaleza. Lana, papel y algodón, todos ellos conteniendo celulosa. La celulosa es una excelente fibra. La lana, el algodón y

cuerda de cáñamo, todos ellos están hechos de fibra de celulosa. La celulosa esta hecha de unidades repetitivas del monómero glucosa. Esta es la misma glucosa la cual metaboliza el cuerpo en orden para vivir, pero no es posible digerirla en la forma de celulosa. Esto debido a que la celulosa es un monómero del azúcar, que es llamada polisacárido (<http://www.psrc.usm.edu/macrog/cell.htm>).

La celulosa es una unidad 1,4- β -glucosa lineal y es uno de muchos polímeros encontrados en la naturaleza, siendo también el más abundante polímero disponible actualmente a nivel mundial ya que es producida por la naturaleza. La celulosa es encontrada en las plantas como microfilamentos (2-200 nm de diámetro y 100-40000 nm de largo). Como otros polímeros orgánicos, la celulosa es un polímero inerte, que puede ser combinado con otras clases de materiales; tal sería el caso de las mezclas compatibles de madera con otros polímeros polares como el poliacrilonitrilo, PU's y poliamidas, los cuales ya han sido reportados en años recientes (Klemm y col., 2001, <http://www.sbu.ac.uk/water/hycel.html>, LTSN Bioscience Contributor, SCILINKS From NSTA, 2002; <http://food.orst.edu/gums/cellulose.html>, Oregon State University, 2003).

La celulosa tiene un lugar importante en la historia de los polímeros, debido a que sus derivados (como el nitrato de celulosa, el acetato de celulosa, etc.), constituyeron el principio de una explosión en la invención de los polímeros sintéticos, que aún continúa en nuestros días. Algunos monómeros frecuentemente reportados adecuados para el injerto en la celulosa son el estireno, acrilonitrilo, ésteres de ácidos acrílicos, ésteres de ácidos metacrílicos, acrilamida, ácido acrílico, vinilpiridina, dimetilaminoetil y metacrilato dimetilaminoetil (Klemm y col., 2001; <http://www.psrc.usm.edu/macrog/cell.htm>, 1996).

La celulosa y muchos otros productos de la celulosa son polímeros favorables desde el punto de vista ambiental, de manera que ésta puede ser regresada con seguridad al ciclo del carbón natural por simple descomposición. La celulosa no es tóxica a los organismos vivos, incluido el hombre, la celulosa es un material polimérico que puede ser visto como un agente absorbente, su no toxicidad y por último pero no menos importante su segura disponibilidad y

uso. La estructura de la celulosa, aunque de naturaleza sencilla y única en el campo de los polisacáridos, tiene una marcada y compleja influencia en el curso de las reacciones químicas de éste polímero. Además, la estructura es responsable de las propiedades macroscópicas del polímero (Klemm y col., 2001).

Hay tres grupos potenciales hidroxilo disponibles en cada anillo de anhidroglucosa, así que los derivados son caracterizados en términos de un “grado de sustitución” (DS), el cual es un promedio para la cadena entera y que puede estar en el intervalo de entre 0 y 3. Las reacciones químicas de la celulosa son: la esterificación, eterificación, formación de acetal, hidrólisis, degradación oxidativa y degradación térmica. Además, la celulosa tiene muchos usos como agente emulsificante, estabilizador, agente de dispersión, espesante y agente de gelado pero estas son generalmente subsidiarios para darle a esta, una mayor importancia en la retención de agua (<http://www.sbu.ac.uk/water/hycel.html>, 2002, <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm>, 2003).

Algunos materiales nuevos de celulosa modificada, han mostrado un gran interés en las aplicaciones incluidas la síntesis de membranas permeables selectivas, como matrices para la liberación de drogas, así como en varios procesos relacionados a la recuperación de materiales biológicos (Bojanic y col., 1996). Debido a los fuertes enlaces de hidrógeno que existen en las cadenas de la celulosa, la celulosa no se funde o disuelve en los solventes comunes. En la cadena de celulosa, las unidades de glucosa son anillos de 6-miembros llamada piranosa. Estos están unidas por átomos de oxígeno sencillos (enlaces acetal) entre el C-1 del anillo de la piranosa y el C-4 del siguiente anillo. La estructura básica de la celulosa se presenta en la figura 1.16 (<http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm>, 2003).

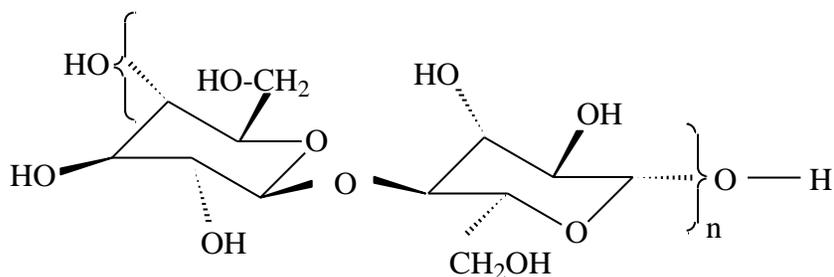
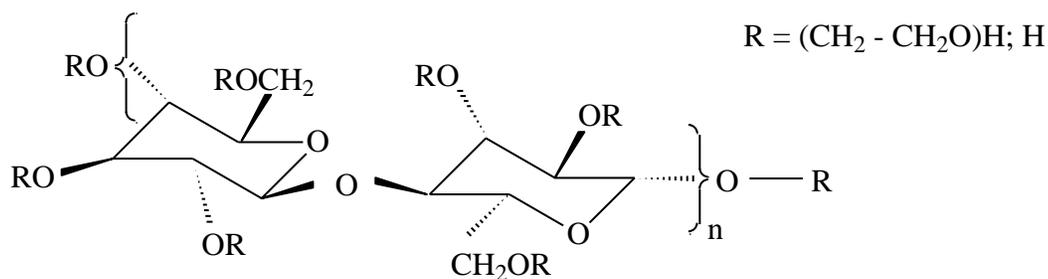


Figura 1.16. Unidad básica de la celulosa**1.3.3.2.1. HIDROXIETIL CELULOSA.**

La hidroxietil celulosa (HEC) es un derivado de la celulosa obtenido mediante hidroxialquilación de la celulosa. La diferencia que presenta respecto de la celulosa común, es que algunos o todos los grupos hidroxilo de las unidades de glucosa se han sustituido por grupos hidroxietil éter. Estos grupos hidroxietil se interponen en el camino cuando el polímero intenta cristalizar. Dado que no puede cristalizar, la hidroxietil celulosa es soluble en agua. La figura 1.17 muestra la estructura de la hidroxietil celulosa (<http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich.html>, 2006).

**Figura 1.17.** Hidroxietil celulosa

Este derivado se presenta como un polvo blanco, incoloro y a nivel fisiológico inerte; su solubilidad esta basada en el tipo de sustitución. Dado que no puede cristalizar, la hidroxietil celulosa es soluble tanto en agua. Las áreas de aplicación de la HEC son en dispersión de pinturas y adhesivos.

1.3.3.2.2. ACETATO DE CELULOSA.

Se obtiene si se hace reaccionar la celulosa con el ácido acético. Esta se utiliza como fibra. Ésta es la fibra usada para manufactura de telas con acetato. Como un termoplástico se utiliza para películas fotográficas. Estabilidad a los rayos UV y resistencia química moderadas. Su

gran absorción de humedad puede acarrear las dificultades corrientes de cambios dimensionales.

Tiene el aspecto de un polvo blanco se utiliza sobretodo para la producción de piezas transparentes u opacas entre los cuales las teclas para las máquinas de escribir y calculadoras. Es también buena barrera a las grasas y aceites, aunque la sustitución química de celulosa generalmente disminuye la biodegradación. La estructura del acetato de celulosa se representa en la figura 1.18 (<http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich.html>, 2006, http://www.goodfellow.com/csp/active/STATIC/S/Acetato_de_Celulosa.HTML, 2006).

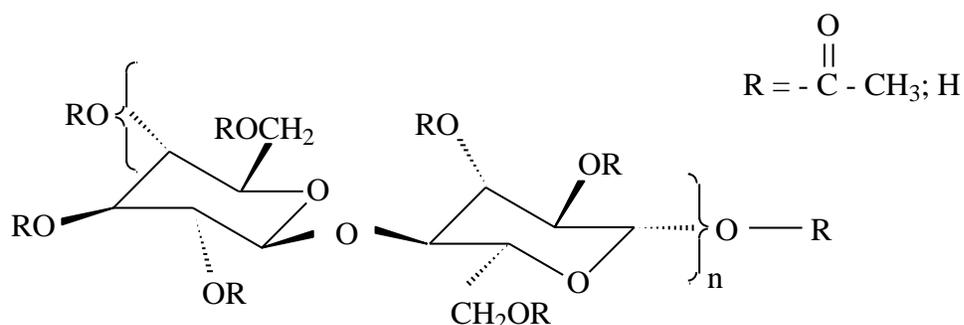


Figura 1.18. Acetato de celulosa

1.4. DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS.

El desarrollo de materiales degradables para reemplazar los materiales no biodegradables es un objetivo que ha sido reconocido, deseado y difícil casi desde que los polímeros fueron introducidos al mercado (Glass, 1996).

La degradación consiste en la degradación química debida a reacciones bioquímicas, especialmente las catalizadas por enzimas producidas por microorganismo sujetos a condiciones aeróbicas o anaeróbicas. La degradabilidad de polímeros se ve influenciada además de la estructura química de los polímeros, sobretodo por la presencia de los grupos funcionales y un balance de la hidrofiliidad - hidrofobicidad, si no también por la estructura

ordenada tal como la cristalinidad, la orientación y otras propiedades morfológicas (Zavala, 2003).

La degradación de polímeros involucra primeramente las reacciones químicas catalizadas por enzimas, estas reacciones pueden ocurrir por medio de un ataque de tipo aleatorio a lo largo de la cadena del polímero o mediante un ataque específico a las terminaciones de la cadena del polímero. Recientemente se ha puesto considerable atención en el desarrollo de polímeros degradables, principalmente debido a que la contaminación del ambiente por desperdicios de polímeros se ha vuelto un problema social a nivel mundial. La asimilación de polímeros degradables es menos difícil por el ambiente; desde los últimos tiempos, los polímeros biodegradables se están volviendo vitales en la preparación de materiales quirúrgicos, formulaciones de liberación de fármacos controlada y químicos agrícolas. Hay que hacer notar que el valor de las fuentes renovables ha atraído mucho la atención debido a su degradabilidad y potencial de sustituir algunos materiales derivados del petróleo.

El desarrollo de nuevos polímeros, los cuales pueden ser degradados por microorganismos en el suelo y el agua de mar, además de la utilización de materiales como celulosa, quitosán y aceite de ricino resulta prometedor. La celulosa, siendo un biopolímero abundante, ha sido reevaluado como un material que reúne diversas necesidades de la sociedad actual como resultado de su reactividad, no toxicidad, biodegradabilidad, biocompatibilidad, hidrofiliidad y características quirales. Zhang y colaboradores, realizaron pruebas de biodegradación con bases sólidas de acuerdo a las normas de la Organización Internacional de Estandarización 846 (ISO) (1997), donde los microorganismos utilizados en estas pruebas fueron: *Aspegillus niger* (AF 93003), *Chaetomium* (AF 93119), *Trichoderma viride* (AF 93252) y *White-rot fungi* (AF 1767) (Zhang y col., 1999).

1.4.1. DEGRADACIÓN POR ENZIMAS.

Los enzimas son catalizadores muy potentes y eficaces, químicamente son proteínas Su nombre proviene del griego *énsymo* (fermento). Como catalizadores, los enzimas actúan en pequeña cantidad y se recuperan indefinidamente. No llevan a cabo reacciones que sean

energéticamente desfavorables, no modifican el sentido de los equilibrios químicos, sino que aceleran su consecución. Las enzimas son grandes proteínas que aceleran las reacciones químicas. En su estructura globular, se entrelazan y se pliegan una o más cadenas polipeptídicas, que aportan un pequeño grupo de aminoácidos para formar el sitio activo, o lugar donde se adhiere el sustrato, y donde se realiza la reacción. Una enzima y un sustrato no llegan a adherirse si sus formas no encajan con exactitud.

La acción enzimática se caracteriza por la formación de un complejo que representa el estado de transición. El sustrato se une al enzima a través de numerosas interacciones débiles como son: puentes de hidrógeno, electrostáticas, hidrófobas, etc, en un lugar específico, el centro activo. Este centro es una pequeña porción del enzima, constituido por una serie de aminoácidos que interaccionan con el sustrato. Con su acción, regulan la velocidad de muchas reacciones químicas implicadas en este proceso. (http://www.monografias.com/trabajos12/enzim/enzim.shtml, 1997, http://es.wikipedia.org/wiki/Enzimas, Jiménez, A., y Zaikov, G.E., 2000, http://www.ehu.es/biomoleculas/ENZ/ENZ.htm, 2000)

1.4.1.1. PROPIEDADES DE LAS ENZIMAS

- Son altamente específicas para sus sustratos y para una reacción.
- Pueden estar sujetas a regulación en su actividad. Por ejemplo, la regulación alostérica.
- Son eficientes en pequeñas cantidades: la enzima no sufre cambios al catalizar las reacciones químicas, de manera que una pequeña cantidad de enzima puede catalizar repetidas veces una reacción.
- Aceleran las reacciones químicas sin sufrir modificación.
- No alteran las concentraciones de equilibrio de la reacción. Sólo hacen que este equilibrio se alcance más rápidamente, cambiando el mecanismo de reacción.
- No modifican el carácter exotérmico o endotérmico de la reacción.

1.4.1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ENZIMAS

1. Óxido-reductasas (reacciones de oxido-reducción).
2. Transferasas (Transferencia de grupos funcionales)
3. Hidrolasas (Reacciones de hidrólisis)
4. Liasas (Adición a los dobles enlaces)
5. Isomerasas (Reacciones de isomerización)
6. Ligasas (Formación de enlaces, con aporte de ATP)

a) Óxido - reductasas: Son las enzimas relacionadas con las oxidaciones y las reducciones biológicas que intervienen de modo fundamental en los procesos de respiración y fermentación. Las oxidoreductasas son importantes a nivel de algunas cadenas metabólicas, como la escisión enzimática de la glucosa, fabricando también el ATP, verdadero almacén de energía. Extrayendo dos átomos de hidrógeno, catalizan las oxidaciones de muchas moléculas orgánicas presentes en el protoplasma; los átomos de hidrógeno tomados del sustrato son cedidos a algún captor. En esta clase se encuentran las siguientes subclases principales: Deshidrogenasas y oxidasas. Son más de un centenar de enzimas en cuyos sistemas actúan como donadores, alcoholes, oxácidos aldehídos, cetonas, aminoácidos, DPNH₂, TPNH₂, y muchos otros compuestos y, como receptores, las propias coenzimas DPN y TPN, citocromos, O₂, etc.

b) Las transferasas: Estas enzimas catalizan la transferencia de una parte de la molécula (dadora) a otra (aceptora). Su clasificación se basa en la naturaleza química del sustrato atacado y en la del aceptor. También este grupo de enzimas actúan sobre los sustratos mas diversos, transfiriendo grupos metilo, aldehído, glucosilo, amina, sulfato, sulfúrico, etc.

c) Las hidrolasas: Esta clase de enzimas actúan normalmente sobre las grandes moléculas del protoplasma, como son la de glicógeno, las grasas y las proteínas. La acción catalítica se expresa en la escisión de los enlaces entre átomos de carbono y nitrógeno (C-Ni) o

carbono oxígeno (C-O); Simultáneamente se obtiene la hidrólisis (reacción de un compuesto con el agua) de una molécula de agua. El hidrógeno y el oxidrilo resultantes de la hidrólisis se unen respectivamente a las dos moléculas obtenidas por la ruptura de los mencionados enlaces. La clasificación de estas enzimas se realiza en función del tipo de enlace químico sobre el que actúan. A este grupo pertenecen proteínas muy conocidas: la pepsina, presente en el jugo gástrico, y la tripsina y la quimiotripsina, segregada por el páncreas. Desempeñan un papel esencial en los procesos digestivos, puesto que hidrolizan enlaces pépticos, estéricos y glucosídicos.

d) Las isomerasas: Transforman ciertas sustancias en otras isómeras, es decir, de idéntica fórmula empírica pero con distinto desarrollo. Son las enzimas que catalizan diversos tipos de isomerización, sea óptica, geométrica, funcional, de posición, etc. Se dividen en varias subclases. Las racemasas y las epimerasas actúan en la racemización de los aminoácidos y en la epimerización de los azúcares. Las primeras son en realidad pares de enzimas específicas para los dos isómeros y que producen un solo producto común.

Las isomerasas cis – trans modifican la configuración geométrica a nivel de un doble ligadura. Los óxidos – reductasas intramoleculares catalizan la interconversión de aldosas y cetosas, oxidando un grupo CHOH y reduciendo al mismo tiempo al C = O vecino, como en el caso de la triosa fosfato isomerasa, presente en el proceso de la glucólisis; en otros casos cambian de lugar dobles ligaduras, como en la (tabla) isopentenil fosfato isomerasa, indispensable en el cambio biosintético del escualeno y el colesterol. Por fin las transferasas intramoleculares (o mutasas) pueden facilitar el traspaso de grupos acilo, o fosforilo de una parte a otra de la molécula, como la lisolecitina acil mutasa que transforma la 2 – lisolecitina en 3 – lisolecitina, etc. Algunas isomerasa actúan realizando inversiones muy complejas, como transformar compuestos aldehídos en compuestos cetona, o viceversa.

Estas últimas desarrollan una oxidorreducción dentro de la propia molécula (óxido reductasa intramoleculares) sobre la que actúan, quitando hidrógeno, a algunos grupos y reduciendo

otros; actúan ampliamente sobre los aminoácidos, los hidroxácidos, hidratos de carbono y sus derivados.

e) Las liasas: Estas enzimas escinden (raramente construyen) enlaces entre átomos de carbono, o bien entre carbono y oxígeno, carbono y nitrógeno, y carbono y azufre. Los grupos separados de las moléculas que de sustrato son casi el agua, el anhídrido carbónico, y el amoníaco. Algunas liasas actúan sobre compuestos orgánicos fosforados muy tóxicos, escindiéndolos; otros separan el carbono de numerosos sustratos.

f) Las ligasas: Es un grupo de enzimas que permite la unión de dos moléculas, lo cual sucede simultáneamente a la degradación del ATP, que, en rigor, libera la energía necesaria para llevar a cabo la unión de las primeras. Se trata de un grupo de enzimas muy importantes y recién conocidas, pues antes se pensaba que este efecto se llevaba a cabo por la acción conjunta de dos enzimas, una fosfoquinasa, para fosforilar a una sustancia A ($A + ATP \rightarrow A - C + ADP$) y una transferasa que pasaría y uniría esa sustancia A, con otra, B ($A - C + B \rightarrow A - B + P_i$). A este grupo pertenecen enzimas de gran relevancia reciente, como las aminoácido-ARNt ligasas conocidas habitualmente con el nombre de sintetasa de aminoácidos-ARNt o enzimas activadoras de aminoácidos que representan el primer paso en el proceso biosintético de las proteínas, y que forman uniones C-O; las ácido-tiol ligasas, un ejemplo típico de las cuales es la acetil coenzima A sintetasa, que forma acetil coenzima A a partir de ácido acético y coenzima A; las ligasas ácido-amoniaco (glutamina sintetasa), y las ligasas ácido-aminoácido o sintetasa de péptidos, algunos de cuyos ejemplos más conocidos son la glutación sintetasa, la carnosina sintetasa, etc.

1.4.1.3. NOMENCLATURA DE LAS ENZIMAS.

Algunas enzimas, de manera especial las que fueron descubiertas en un principio, recibieron nombres ligados a su sitio de procedencia anatómica que no siguen ninguna regla ni sistema; tal es el caso de la:

- **Pتيالina de la saliva:** ataca al almidón de la pepsina del estómago

- **Tripsina del páncreas:** atacan proteínas
- **Renina:** que coagula la leche
- **Papaína:** enzima proteolítica que se encuentra en la papaya.
- **Proteasas:** se encuentran en las células.

Al descubrir nuevas enzimas y proceder a su caracterización estricta se aplicaron reglas de nomenclatura basadas en el nombre del sustrato atacado, o en el tipo general de sustrato, o en la reacción catalizada y se ha añadido convencionalmente, la terminación -asa. (<http://www.angelfire.com/ult/bioquimicae07/intentocucs.html>, 2000).

- **Las lipasas** (hidrolizan lípidos o grasas).
- **Las amilasas** (hidrolizan almidón).
- **Las proteasas** (hidrolizan proteínas).
- **Las esterases** (basado en la unión general de tipo éster presentes en muchas sustancias) Colesterol esterasa (si la esterasa es específica de los ésteres de colesterol) y acetilcolina esterasa (si la esterasa de la acetilcolina).

CAPÍTULO II
DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo, se describen las características de los reactivos empleados, las etapas de síntesis y caracterización empleadas durante el proyecto. La descripción de la síntesis de las IPN's se realizó en función de la estrategia experimental planteada en este mismo capítulo.

2.1. MATERIAS PRIMAS.

Los reactivos, función, origen e información técnica, se enlistan en la tabla 2.1:

Tabla 2.1. Reactivos y solventes empleados.

| Material | Función | Fuente | Información técnica |
|--|---------------|---------|---|
| Aceite de ricino | Monómero | Aldrich | Densidad 0.961 g/mL a 25°C |
| 2,4-toluen diisocianato, 2,4-TDI | Monómero | Aldrich | Pureza 95%, peso molecular 174.16, densidad 1.214 g/mL a 25°C |
| Dibutil dilaurato de estaño, DBTL | Catalizador | Aldrich | Pureza 95%, densidad 1.066 g/mL a 25°C(lit.) |
| Acetato de celulosa, CA | Monómero | Aldrich | M _n ~30,000 por GPC, densidad 1.3 g/mL a 25°C (lit.) |
| 2-hidroxietil celulosa, HEC | Monómero | Aldrich | M _w ~250,000, densidad 0.6 g/mL a 25°C (lit.) |
| Ácido acrílico, AA | Monómero | Aldrich | Pureza ≥99.0% (GC), densidad 1.051 g/mL a 25 °C (lit.) |
| 4,4-azobis (4-ácido cianovalérico), ACVA | Iniciador | Fluka | Pureza 98%, peso molecular 280.28, vida media a 69°C, 10 hr. (agua) |
| N,N'-metilenbis acrilamida, NNMBA | Entrecruzante | Aldrich | Pureza 98%, peso molecular 154.17 |
| Acetona | Solvente | Fermont | Pureza 99.9%, peso molecular 58.08 |

2.1.1. ACEITE DE RICINO.

El aceite de ricino empleado como polirol para la síntesis del PU y la formación subsiguiente de las IPN's, fue usado tal como se recibió del proveedor. Y su composición química y otros datos generales se enlistan en las tablas 2.2 y 2.3, respectivamente:

Tabla 2.2. Contenido de ácidos grasos (aceite de ricino)

| Ácidos grasos | Fórmula | % Peso |
|-------------------|-------------------|-----------|
| Ácido esteárico | $C_{18}H_{38}O_2$ | 2.5 – 2.0 |
| Ácido oleico | $C_{18}H_{34}O_2$ | 7.0 – 8.0 |
| Ácido linoléico | $C_{18}H_{32}O_2$ | 3.5 – 0.0 |
| Ácido linolénico | $C_{18}H_{18}O_2$ | 0.0 – 3.0 |
| Ácido ricinoléico | $C_{18}H_{34}O_3$ | 80 – 86 |
| Otros | - | 7 – 1.0 |
| Total | | 100 |

Tabla 2.3. Datos generales (aceite de ricino)

| Propiedades físicas | Resultados |
|--------------------------|--------------|
| Índice de saponificación | 176 – 187 |
| Índice de Yodo | 81 – 91 |
| Peso específico | 0.96 – 0.968 |

Al analizar el ácido ricinoléico, sus hidroxilos teóricos estarían dados por las ecuaciones 2.1 y 2.2 siguientes:

$$\text{No de OH} = \frac{56100}{\text{Peso equivalente}} \quad (2.1)$$

En la ecuación 2.7, el peso equivalente sería el peso molecular.

$$\text{No de OH} = \frac{56100}{298} = 188 \quad (2.2)$$

Mientras que en la ecuación 2.2, 188 corresponde a su estado puro.

Pero como el ácido ricinoléico forma parte de un triéster de ácidos grasos saturados e insaturados cuya composición varía de 80 – 86% en peso, se tiene de laboratorio:

No. de OH determinado = 147

Esta cantidad se aproxima al valor inferior especificado que es de:

$$(188) \frac{80}{100} = 150.4 \quad (2.3)$$

y

$$(188) \left(\frac{86}{100} \right) = 161.68 \text{ No. de OH's} \quad (2.4)$$

2.1.2. 2,4-TOLUEN DIISOCIANATO.

El 2,4-TDI de Aldrich, se usó tal cual se recibió del proveedor y para su conservación se mantuvo bajo refrigeración a una temperatura de $\sim 4^{\circ}\text{C}$. La información más importante referente a este reactivo se presenta en la tabla 2.4. a continuación:

Tabla 2.4. Datos de proveedor (TDI)

| | |
|----------------------------|---------------------------------|
| Nombre del Producto | 2,4- Toluen diisocianato |
| Marca del producto | ALDRICH |
| Formula molecular | $C_9H_6N_2O_2$ |
| Peso molecular | 174.16 |
| Punto de ebullición | 124-126°C-18 mm Hg(lit.) |
| Densidad | 1.22 g/mL a 20°C(lit.) |

2.1.3. CATALIZADOR.

El DBTL se mantuvo a temperatura ambiente a ~25°C. Las características del catalizador DBTL según el proveedor son mostradas en la tabla 2.5:

Tabla 2.5. Información técnica (DBTL)

| | |
|----------------------------|--|
| Nombre del producto | Dibutil dilaurato de estaño |
| Marca del producto | aldrich |
| Formula molecular | $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2$ |
| Peso molecular | 631.56 |
| Pureza | 95% |
| Índice de refracción | n _{20/D} 1.471(lit.) |
| Densidad | 1.066 g/mL at 25°C(lit.) |

2.1.4. ACETATO DE CELULOSA.

La información más importante del AC proporcionada por el proveedor, se describe en la tabla 2.6:

Tabla 2.6. Información técnica (AC)

| Nombre del Producto | Acetato de Celulosa |
|------------------------------|-------------------------------|
| Marca del producto | Aldrich |
| Peso molecular (M_n) | ~30,000 (GPC) |
| Contenido en peso de acetilo | 39.8% (DS ~1.5) |
| Densidad | 1.3 g/mL a 25°C(lit.) |
| Índice de refracción | n _{20/D} 1.475(lit.) |

2.1.5. HIDROXIETIL CELULOSA.

Las especificaciones de la HEC aparecen en la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Información técnica (HEC)

| Nombre del Producto | Hidroxietil celulosa |
|----------------------------|-----------------------------|
| Marca del producto | Aldrich |
| Peso molecular (M_v) | ~720,000 |
| Grado de sustitución | 1.5 mol/mol de celulosa |
| Densidad | 0.6 g/mL a 25°C (lit.) |
| Viscosidad | 4,500-6,500 cP, 2% |

2.1.6. 4, 4-AZOBIS(4-ÁCIDO CIANOVALÉRICO).

El iniciador empleado en la síntesis del PAA por radicales libres presenta las características técnicas mostradas en la tabla 2.8.

Para evitar su descomposición, la temperatura de almacenamiento hasta el momento de su uso fue de ~4°C.

Tabla 2.8. Información técnica (ACVA)

| | |
|-------------------------------|--|
| Nombre del producto | 4, 4-azobis(4-ácido cianoaléxico) |
| Marca del producto | FLUKA |
| Peso molecular | 280.28 |
| Pureza | $\geq 98.0\%$ |
| Temperatura de almacenamiento | 2 – 8°C |
| Punto de fusión | 118-125°C (dec.)(lit.) |

2.1.7. N,N'-METILENBIS ACRILAMIDA.

En la tabla 2.9 aparecen las características del agente de entrecruzamiento.

Tabla 2.9. Información técnica (NNMBA)

| | |
|----------------------------|-----------------------------------|
| Nombre del producto | N,N'-metilenbis acrilamida |
| Marca del producto | SIGMA-ALDRICH |
| Peso molecular | 154.17 |
| Pureza | 99% |
| Densidad de vapor | 5.31 (vs. aire) |
| Punto de fusión | >300°C (lit.) |

2.2 SÍNTESIS DE IPN's.

Aunque las IPN's pueden ser obtenidas por el método secuencial y simultáneo, fue el primero de éstos el que se eligió para la fase de experimentación después de haber realizado varias pruebas de síntesis de IPN's entre los dos métodos.

La síntesis secuencial de las IPN's fue desarrollada como se describe a continuación:

1. Para la primera red de PU, el aceite de ricino/derivados de celulosa en concentraciones de 1 o 3%, fueron mezclados primeramente para homogenizar estos. La mezcla se dejó

por un período de aproximado de 20 min. a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) y agitación constante.

2. En esta etapa, el isocianato se adicionó a la mezcla de aceite de ricino/derivados de celulosa para iniciar la formación del prepolímero de PU mediante el mecanismo de policondensación. Nuevamente la agitación fue continua y a temperatura ambiente.
3. Casi de forma conjunta con la realización del paso 1, se preparó una solución solvente y monómero (relación 1:1; acetona, ácido acrílico), además del agente entrecruzante NNMBA (1.5, 2.0, 2.5%). Esta solución se mezcló durante un período de 20 min. a temperatura constante de $\sim 60^{\circ}\text{C}$ para desestabilizar el AA.
4. En este paso, se tomó la matriz del prepolímero de PU y se hinchó en la solución de AA. Al sistema en reacción se le permitió homogenizar por 10 min. a $\sim 60^{\circ}\text{C}$ con agitación constante.
5. Posteriormente se adicionó a la solución el iniciador ACVA (2.0, 2.5, 3.0%) para dar inicio a la reacción de polimerización y continuar el entrecruzamiento del AA sobre la matriz del PU a la cual finalmente se le adicionó el DBDTL.
6. Una vez terminada la fase de síntesis, la solución todavía en reacción, fue vertida en moldes de vidrio para formar placas. Estas se sometieron a calentamiento en estufa de vacío por un tiempo de 24 hr. a $\sim 60^{\circ}\text{C}$ para continuar con el proceso de polimerización y entrecruzamiento, además de la eliminación del solvente empleado y las partículas desprendidas de la reacción de formación del PU durante esta etapa.
7. Finalmente, las redes en forma de placas debieron desmoldarse para someterse a un proceso de poscurado por un período de 24 hr. a $\sim 60^{\circ}\text{C}$ y atmósfera de vacío para eliminar las trazas de monómero y solvente que pudieron quedar remanentes.

2.2.1. CÁLCULOS.

Los cálculos necesarios para la síntesis secuencial de las IPN's son los que se presentan a continuación según las ecuaciones 2.5 a 2.10:

A) Composición ponderada:

$$m_{PU} = m_{Poliol} + (0.90)m_{Isocianato} \quad (2.5)$$

$$m_{PAA} = m_{AA} + NNMBBA \quad (2.6)$$

$$\%PU = \frac{(m_{PU})(100)}{m_{PU} + m_{PAA}} \quad (2.7)$$

Donde:

m = peso de la muestra en gramos

%PU = % ponderado de PU

B) Agente de entrecruzamiento:

$$\%NNMBA = \frac{(m_{NNMBA})(100)}{m_{PAA}} \quad (2.8)$$

% NNMBA = porcentaje de agente de entrecruzamiento (peso total del monómero acrílico).

C) Concentración del catalizador:

$$\%DBDTL = \frac{(m_{DBDTL})(100)}{m_{PU}} \quad (2.9)$$

% DBDTL = porcentaje catalizador (peso total del PU).

D) Porcentaje de iniciador:

$$\%ACVA = \frac{(m_{ACVA})(100)}{(m_{AA} + NNMBBA)} \quad (2.10)$$

% ACVA = porcentaje de iniciador (peso total de monómero acrílico).

(Olvera, 2003)

2.2.2. SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN.

Posterior al procedimiento de síntesis del prepolímero del PU y mezclado de la solución de PAA, la solución en reacción se vació en placas de vidrio para llevar al cabo la reacción de polimerización y entrecruzamiento para la formación de la IPN. Las placas de vidrio empleadas tenían una dimensión de 10 cm. de ancho por 15 cm. de largo, además de cubiertas interiores de acetato y empaque entre las placas y sujetas con pinzas para evitar escurrimientos; el armado de las placas que le dieron forma a las IPN's se presenta en la figura 2.1.

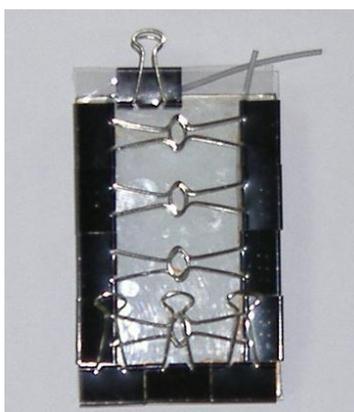


Figura 2.1. Placas para moldeo de las IPN's

2.3. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL.

Las variables a manipular durante la síntesis de las IPN's se muestran en la tabla 2.10. Mientras que en la tabla 2.11. se enlistan los niveles de iniciador y entrecruzante (una relación de iniciador con cada concentración de entrecruzante) además de los derivados de celulosa (en base al PU) para las tres relaciones de PU/PAA.

Tabla 2.10. Relaciones de PU/PAA

| PU (NCO/OH = 1.07) | PU/PAA |
|-------------------------------------|---------------------|
| Aceite de ricino | (1 %) |
| + 2,4-toluen diisocianato | 75/25, 50/50, 25/75 |
| + Acetato de celulosa | (3 %) |
| + Acetona (1:1, solvente:monómeros) | 75/25, 50/50, 25/75 |
| Aceite de ricino | (1 %) |
| + 2,4-toluen diisocianato | 75/25, 50/50, 25/75 |
| + Hidroxietil celulosa | (3 %) |
| + Acetona (1:1, solvente:monómeros) | 75/25, 50/50, 25/75 |

Tabla 2.11. Relaciones de iniciador, catalizador y entrecruzante

| Iniciador | Entrecruzante | Catalizador |
|--|--|--------------------------------------|
| 4,4-azobis(4-ácido cianoaléxico) ACVA (% w) | N,N-metilenbis acrilamida NNMBA (% w) | Dibutil dilaurato de Estaño (% w) |
| 2.0, 2.5, 3.0 | 1.5, 2.0, 2.5 | 1.5 |

2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Las IPN's fueron caracterizadas una vez terminada la síntesis, mediante las técnicas de pruebas de hinchamiento (ASTM D570-81), análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), dinámico mecánico (DMA), análisis espectroscopía de infrarrojo (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), pruebas de dureza (shore – A, ASTM D2240), degradación por enzimas y de resistencia a agentes químicos (ASTM D 543 - 87).

2.4.1. PORCENTAJE DE HINCHAMIENTO (ASTM D570-81).

Este método cubre la determinación relativa de la absorción de agua por plásticos cuando estos son inmersos en agua. Este método intenta aplicar la prueba a todos los tipos de plásticos, incluidos los de moldeo, moldeo en caliente y productos de resinas, ambos homogéneos y

plásticos laminados en forma de varilla y tubos y en hojas de 0.13 mm. o de espesores mayores.

El método de prueba para la velocidad de absorción de agua tiene dos funciones principales: primero, como una guía para la proporción de agua absorbida por un material y en consecuencia, en aquellos casos en donde las relaciones entre la humedad y las propiedades mecánicas, dimensiones, o la apariencia que ha sido determinada como una guía de los efectos de la exposición al agua o condiciones de humedad bajo tales condiciones; y segundo, como una prueba de control de la uniformidad de un producto. Esta segunda función es particularmente aplicable a las hojas, varillas y tubos cuando la prueba se realiza en productos terminados.

La finalidad de estas pruebas fue estimar el porcentaje de retención de agua de las IPN's, aprovechando el carácter hidrofílico de las IPN's en la búsqueda de aplicaciones (portador de fármacos). Se utilizó una adaptación de la técnica ASTM D570-81 para absorción de agua por plásticos, la cual consistió en sumergir las muestras de 1 cm x 1 cm x 1.5 mm en agua por períodos de 24 hr. y temperatura de 25°C, tomando los porcentajes de absorción de agua en cada período, hasta completar un tiempo de 120 hr., estimando así el porcentaje final de absorción con la ecuación 2.11. Debido a que la IPN presenta la fase del PAA, el cual es considerado como un polímero con una gran capacidad de absorción de agua (Plastics (I) D 256 – D 2343, 1994, Hsieh, T., y col., 1999, Lee y col., 2000).

$$\% \text{Absorción} = \frac{W_s - W_d}{W_d} (100) \quad (2.11)$$

W_s = peso húmedo de la muestra

W_d = peso seco de la muestra

2.4.2. ANÁLISIS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), mide las temperaturas y los flujos de calor asociados con las transiciones térmicas en un material. El uso común incluye investigación, comparación y desempeño final del material a investigar, así como el control de calidad y aplicaciones de producción. Las propiedades medibles incluyen las temperaturas de transición vítrea, cristalización “fría”, cambios de fase, fundido, cristalización, estabilidad del producto, curado, cinética de curado, y estabilidad a la oxidación (http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=10&n=1&lid=1, 2006, http://www.psrc.usm.edu/macrog/dsc.htm, 2005).

El software del equipo mide la evolución de la velocidad de calentamiento o la absorción del calor de un espécimen, el cual está sufriendo un cambio de temperatura programado. La computadora grafica en un termograma la información de la cantidad de calor absorbida o emitida por una muestra en función de la temperatura y/o tiempo contra temperatura. Determinando de esta manera se mide la cantidad de energía (calor) absorbido o liberado por la muestra conforme ésta es calentada, enfriada o mantenida a temperatura constante.

La utilización de técnica de DSC fue con la finalidad de determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), mediante la medición de la cantidad de energía (calor) liberado o absorbido por una muestra, con respecto a un estándar estimando los comportamientos cristalino y/o amorfo de las IPN's estudiadas.

El equipo utilizado fue un TA Instrument 2010 se empleó bajo las siguientes condiciones: se pesó una muestra de ± 10 mg, usando atmósfera de nitrógeno (20ml/min.) y velocidad de calentamiento inicial de 20 °C/min. con un intervalo de temperatura de -100 a 250°C y un segundo barrido de con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. desde -100 a 250°C, tomando los datos del segundo barrido para análisis.

2.4.3. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA).

El análisis mecánico dinámico (DMA) determina el módulo elástico (o módulo de almacenamiento, G') y el coeficiente de amortiguamiento ($\tan \delta$) como una función de la temperatura, frecuencia y tiempo. Los resultados se proveen típicamente como una gráfica de G' , G'' , y de la $\tan \delta$ contra la temperatura. G' es conocida como módulo de almacenamiento y representa la parte elástica del material, G'' es llamado el módulo de pérdida y representa la parte viscosa del material. La relación de los dos módulos G''/G' es llamado $\tan \delta$ y proporciona información de la capacidad del material para recuperarse luego de sufrir una deformación. La $\tan \delta$ tiene su máximo donde se localiza la T_g . El DMA identifica las regiones de transiciones en plásticos, tales como T_g , y puede ser usado para control de calidad y desarrollo de producto. El DMA puede reconocer pequeñas regiones de transiciones que están más allá de la resolución del DSC.

Los gráficos del DMA se dividen en cuatro zonas que proporcionan información de las regiones o transiciones del material:

1. La zona vítrea: donde la movilidad de las cadenas poliméricas es muy limitada.
2. La zona de transición vítrea: la movilidad es elevada.
3. La zona o meseta de hule: el material se comporta casi como un hule. El material actúa como una red tridimensional.
4. La región de flujo fundido: debida a la transición vítrea de las cadenas poliméricas del material.

El espécimen de prueba se sujeta entre las modazas, y entonces se introduce en la cámara térmica. La frecuencia, amplitud, y rango de temperatura apropiada para la muestra se programan. El analizador aplica una oscilación de torsión a la muestra, mientras lentamente se inicia la velocidad de calentamiento.

Las pruebas se realizaron en un equipo TA Instrument 2980 con una mordaza dual cantilever, bajo atmósfera de nitrógeno, una frecuencia de 1Hz, rango de temperatura de -100 a 250°C y velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Y las dimensiones de la muestra de 4.5cm x 1.2cm x 1.5mm, operado en el modo de multifrecuencia.

2.4.4. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

La técnica de infrarrojo por transformada de Fourier utiliza el principio de interferometría. La dispersión del espectro de muchos polímeros comerciales han sido grabados para crear una biblioteca de espectros, de manera que la base de datos del equipo de FTIR se encuentra disponible facilitando así la identificación de materiales desconocidos por solamente comparación. Esta técnica resulta de gran versatilidad, ya que el espectro de la muestra puede ser, escaneado, grabado y transformado en segundos; la técnica facilita el estudio de las reacciones de los polímeros tales como degradación o entrecruzamiento (Stevens, 1999).

El análisis de FTIR ofrece resultados de análisis cualitativos y cuantitativos para muestras orgánicas e inorgánicas. La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier identifica enlaces químicos en una molécula mediante la absorción del espectro infrarrojo. El espectro resultante produce un perfil de la muestra, una huella molecular distintiva que puede ser usada fácilmente identificada y que puede analizar las muestras para determinar la presencia de diferentes componentes.

Para la identificación y variación de los grupos funcionales de los componentes de las IPN's se utilizó un equipo Perkin Elmer Spectrum One a 16 barridos y rango de espectro de 4000 a 500 cm^{-1} , además dada la naturaleza de las muestras, fue necesario el empleo de un dispositivo de ATR con cristal de ZnSe. Una muestra de forma homogénea se colocó en el lector del dispositivo para realizar así la lectura del FTIR. En la figura 2.2 se ilustra el dispositivo de ATR (Miracle ATR – Fast and easy IR sampling, 2007).



Figura 2.2. Dispositivo ATR

2.4.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 \AA (1 \AA es $0,0000000001$ metros). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de $0,5 \text{ \AA}$. El funcionamiento del microscopio electrónico, se basa en que un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por un detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla (<http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>, 1997, http://www.criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia/apunte_col.htm, 2000).

El equipo utilizado fue un Philips XL30 ESEM. El microscopio aunque trabaja en alto vacío (6.5 E-05 torr) en la zona de la muestra se tiene una presión de 3.8 torr, que es a la presión a la cual se analizan las muestras. Como el equipo donde se vieron es un microscopio electrónico de barrido ambiental no había necesidad de realizarle algún otro tratamiento.

- Las muestras fueron sumergidas en nitrógeno líquido (a 77 K), sujetándolas con pinzas de plástico, hasta congelación. La muestras se fracturaron rápidamente, y eran observaron en el equipo por la sección transversal por la cual se realizó el corte.
- En la primera parte del estudio dentro del SEM las muestras se observaban secas, y se obtuvieron series de imágenes de 300X, 500X y 1000X en el caso de que la muestra lo permitiese.
- En la segunda parte del análisis las muestras que ya se habían observado secas fueron introducidas en frascos de 20 ml. y se les agregaba agua hasta apenas cubrirlas y se dejaban hidratar por 24 horas. Ya hidratadas se analizaban en la misma zona en que se habían visto secas. Cuando las muestras fueron hidratadas, se pudieron apreciar las redes más delgadas. Nuevamente la serie de imágenes fue de 300X, 500X y 1000X.

2.4.6. DUREZA (SHORE - A).

Este método esta basado en la penetración de un tipo específico de penetrómetro cuando éste es forzado contra un material bajo ciertas condiciones. La dureza de la penetración esta inversamente relacionada al grado de penetración y es dependiente del módulo elástico y comportamiento viscoelástico del material. Según la forma del tipo penetrómetro empleado y la fuerza aplicada durante las mediciones, no son determinantes sobre el resultado obtenido, por lo que no existe una relación entre los resultados obtenidos con un tipo de durométero y aquellos obtenidos con otro tipo de durométero o cualquier otro tipo de instrumento de medición de la dureza. Este, es un método empírico con propósitos de control primario. Y no existe una relación simple conocida entre la dureza determinada por este método y cualquier propiedad fundamental del material probado. El durométero es utilizado como estándar

internacional para las mediciones de la dureza de hules (shore - A), plásticos y otros materiales no metálicos. En base a la técnica ASTM D2240. El durometro tipo A es mostrado en la figura 2.3 (Rubber, natural and synthetic-general test methods; carbon black, 1994, <http://www.durometer.com/models.php?category=1500>, 2006).



Figura 2.3. Durometro tipo A

El aparato consiste en los siguientes componentes:

1. Pie de presión con un canal teniendo un diámetro específico según el material a medir, con su centro de 6 mm.
2. Penetrómetro, formado de una varilla de acero y diseño específico según el material a medir y con una extensión ajustable entre 2.46 a 2.54 mm.
3. Dispositivo indicador del grado de penetración teniendo una escala de lectura de 0 a 100 con iguales divisiones en la escala. La escala de lectura es una función inversa de la función de la extensión del penetrómetro. Además de tener una pequeña aguja que se mueve sobre la escala entre cada punto de dureza de 0.025 mm.

Para realizar las mediciones, se empleó un durometro modelo 1500, A-02472. La muestra se colocó en una superficie horizontal y plana, sosteniendo el durometro en posición vertical. Haciéndose 5 repeticiones para determinar un promedio de la dureza de los materiales. Las mediciones se realizaron a $\sim 25^{\circ}\text{C}$.

2.4.7. PRUEBAS DE DEGRADACIÓN POR ENZIMAS.

Mediante el uso de enzimas se efectuó la prueba de degradación. Para estas pruebas, se emplearon las soluciones buffer de pH 6 y 8 obtener soluciones 0.1 M de las enzimas.

A las soluciones buffer se adicionó cada enzima en concentraciones de 0.1%, valor determinado en estudios previos de degradación de PU. Las muestras de 0.1 gr de IPN's, se colocaron en viales, donde se agregaron 15 ml de cada solución. Los viales fueron incubados a temperaturas específicas para cada tipo de enzima como se presentan en la tabla 2.12.

Tabla 2.12 Descripción de las condiciones de degradación enzimática

| Nombre comercial | Enzima | Fuente | Temperatura de prueba (°C) | pH |
|-------------------|-----------|-----------------|----------------------------|----|
| Propain (papaína) | Proteasa | Látex de papaya | 60 | 6 |
| Ureasa | Hidrolasa | Habas | 25 | 8 |

El período de incubación fue de 15 días, al término de este período, las muestras fueron secadas para realizar posteriormente la caracterización mediante FTIR para se determinar la degradación realizada por las enzimas, la cual se llevo al cabo comparando de los espectros de las IPN's tratadas con las soluciones con enzimas contra las IPN's tratadas con solamente las soluciones buffer. De esta manera se obtuvieron los porcentajes de disminución de los grupos carbonilo del PU, así como del AC y la HEC (Zavala, 2003).

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

Este método de prueba cubre todos los materiales plásticos para probar su resistencia a agentes químicos, incluidos plásticos 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.

Las limitaciones de los resultados obtenidos de este método de prueba deberán ser reconocidas. 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 (agentes tomados de la norma 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 2.12:

$$\% \text{ Pérdida de peso} = \frac{W_t - W_d}{W_d} (100) \quad (2.12)$$

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 2.13.

Tabla 2.13. 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 |

2.4.9. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA), es un tipo de prueba que se realiza en las muestras para determinar la estabilidad térmica y la fracción volátil de sus componentes basado en los cambios de peso cuando un espécimen es calentado. Éste estudio tiene un alto grado de

precisión basado en tres mediciones: peso, temperatura, y cambio de temperatura. De la misma forma que las curvas de pérdida de peso parecen similares, estas podrían requerir de una transformación antes de poder interpretar los resultados. La derivada de la curva de pérdida de peso podría indicar el punto en que tal pérdida de peso se vuelve más aparente. El TGA provee de amplio rango de información de materiales incluidos los polímeros, composites, plásticos, laminados, adhesivos, alimentos, recubrimientos, fármacos, materiales orgánicos, hules, petróleo, productos químicos, explosivos, y muestras biológicas. Esta técnica se emplea en la investigación y prueba de materiales para determinar sus características, como los polímeros; la temperatura de degradación, contenido de humedad absorbida, el nivel de los materiales orgánicos e inorgánicos en un material, puntos de descomposición de explosivos, y residuos de solventes. Además de determinar la cinética de corrosión a elevadas temperaturas. El análisis de TGA emplea calor para forzar las reacciones y los cambios físicos de los materiales. Además de proveer mediciones cuantitativas de los cambios de masa en los materiales, los cuales están asociados con las transiciones y la degradación térmica. De esta forma se registran los cambios de masa debido a la deshidratación, descomposición, y oxidación de una muestra respecto al tiempo y la temperatura, estos cambios están relacionados a la estructura molecular de la muestra (http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis, 2006; <http://www.intertek-cb.com/newsitetest/news/tgathermogravimetry.shtml>, 2006).

El equipo fue TA Instruments, modelo TGAQ500. Las condiciones de operación del equipo para esta prueba fueron de 30 - 600°C a 10°C/min. en atmósfera de N₂, el flujo es de 40/60 ml/min. como gas de purga.

CAPÍTULO III
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se presentan los resultados experimentales obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización, así como la discusión de los mismos.

3.1. PORCENTAJE DE HINCHAMIENTO.

Esta técnica se empleó para estimar el porcentaje de retención de líquido de las IPN's, y aprovechando su carácter hidrofílico en la búsqueda de aplicaciones; la absorción de humedad es distinta para los diferentes tipos de polímeros. Esta propiedad involucra también la absorción de humedad presente en el aire y no solamente por la inmersión en agua, y es dependiente del grado de polaridad de cada plástico. Por ejemplo, los plásticos no polares como el polietileno, polipropileno, poliestireno, polietilentereftalato, absorben muy poco agua. En las tablas 3.1 y 3.2 se resumen los resultados obtenidos por las pruebas de porcentaje de absorción de agua. Se sabe que debido a su naturaleza el PU no es un polímero absorbente debido a su carácter hidrofóbico, aunque éste, puede ser hinchado por solventes sin llegar a representar esto un resultado importante. Se puede observar como las IPN's que tienen una mayor proporción de PU, son las que tienen un porcentaje de absorción más bajo. Mientras, que las relaciones de 50/50 y 25/75 de PU/PAA presentan porcentajes de absorción mayor, siendo esta última la que presenta los valores más elevados, ya que al estar en mayor proporción la fase PAA, contribuye al aumento de absorción de agua debido a su capacidad hidrofílica. Una explicación más clara radica en que el PAA es un electrolito y se comporta como tal en estas IPN's. En un electrólito sus componentes tienden a separarse, de tal manera que al estar en presencia del agua, se separarán sus componentes en iones positivos y negativos. Es decir, los hidrógenos del PAA se apartan con las moléculas de agua quedando el polímero con un gran número de cargas negativas. Lo que origina que estas cargas se repelan entre sí. Esta definición debería reflejarse en una expansión de la fase del PAA en las IPN's, aumentando así su volumen. Sin embargo, la fase del PU, que es altamente entrecruzada,

provoca una mayor resistencia al agua que está en contacto con la IPN a fluir a través de las moléculas del sistema que la rodea.

Tabla 3.1. Porcentaje de absorción de agua de IPN's con AC.

| Inic/Ent (%w) | 1 % AC | | | 3 % AC | | |
|------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | 75/25 | 50/50 | 25/75 | 75/25 | 50/50 | 25/75 |
| 2.0 - 1.5 | 0.1 | 70.3 | 131.3 | 0.1 | 86.9 | 117.1 |
| 2.0 - 2.0 | 11.3 | 79.3 | 127.2 | 0.4 | 66.0 | 121.1 |
| 2.0 - 2.5 | 0.1 | 62.7 | 104.8 | 16.5 | 74.9 | 95.3 |
| 2.5 - 1.5 | 11.2 | 80.8 | 86.4 | 0.75 | 77.3 | 138 |
| 2.5 - 2.0 | 2.5 | 71.1 | 113.2 | 3.1 | 59.3 | 103.9 |
| 2.5 - 2.5 | 3.4 | 61.3 | 95.5 | 13.0 | 55.0 | 89.6 |
| 3.0 - 1.5 | 5.6 | 85.3 | 129.3 | 1.6 | 71.0 | 135.3 |
| 3.0 - 2.0 | 11.4 | 65.9 | 108.0 | 3.8 | 67.1 | 102.1 |
| 3.0 - 2.5 | 12.1 | 64.4 | 110.2 | 11.2 | 60.6 | 108.1 |

Tabla 3.2. Porcentaje de absorción de agua de IPN's con HEC.

| Inic/Ent (%w) | 1 % 2HEC | | | 3 % 2HEC | | |
|------------------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
| | 75/25 | 50/50 | 25/75 | 75/25 | 50/50 | 25/75 |
| 2.0 - 1.5 | 0.8 | 65.4 | 159.4 | 7.0 | 62.1 | 118.8 |
| 2.0 - 2.0 | 21.3 | 69.3 | 113.8 | 1.1 | 71.0 | 124.7 |
| 2.0 - 2.5 | 2.2 | 59.6 | 94.4 | 3.4 | 59.6 | 128.8 |
| 2.5 - 1.5 | 7.3 | 87.6 | 130.2 | 1.8 | 82.0 | 118.3 |
| 2.5 - 2.0 | 0.4 | 66.5 | 125.5 | 12.9 | 70.5 | 114.5 |
| 2.5 - 2.5 | 28.3 | 86.7 | 124.7 | 11.7 | 72.7 | 104.8 |
| 3.0 - 1.5 | 2.8 | 72.5 | 119.1 | 2.0 | 76.8 | 139.3 |
| 3.0 - 2.0 | 2.7 | 63.2 | 107.8 | 1.4 | 69.5 | 109.2 |
| 3.0 - 2.5 | 13.0 | 65.0 | 89.3 | 8.3 | 75.6 | 118.6 |

Por otro lado las IPN's preparadas con AC presentan mayores porcentajes de absorción, aún cuando el AC no es soluble en agua como la HEC. La explicación se basa en que durante la síntesis de las IPN's, la acetona que fue el solvente empleado, promovió mejor la solubilidad del AC que la de la HEC, ya que la acetona es considerada como uno de los mejores solventes para el AC, aunque la acetona se empleó con el objetivo de polimerizar y entrecruzar al ácido acrílico.

El comportamiento del porcentaje de absorción de agua se aprecia de una forma más clara en las figuras 3.1 a 3.4 para el AC, mientras que el comportamiento de las IPN's con HEC son mostrados en la figura 3.5 a la figura 3.8.

En las figuras 3.1 y 3.2 se mantuvieron constantes los porcentajes de ACVA y NNMBA, por lo que las variaciones de absorción entre las redes con 75% de PU se atribuyó al incremento del AC.

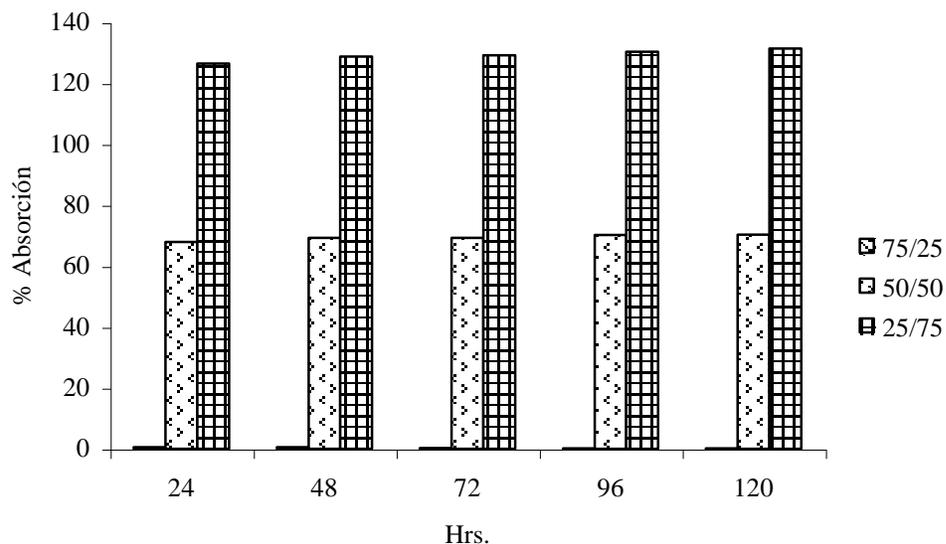


Figura 3.1. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% AC (2% ACVA, 1.5% NNMBA)

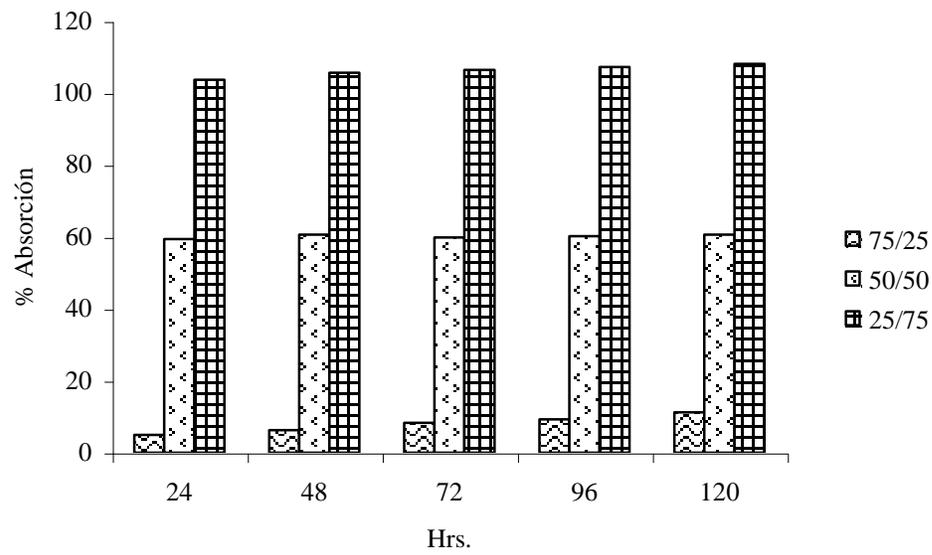


Figura 3.2. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2% ACVA, 1.5% NNMBA)

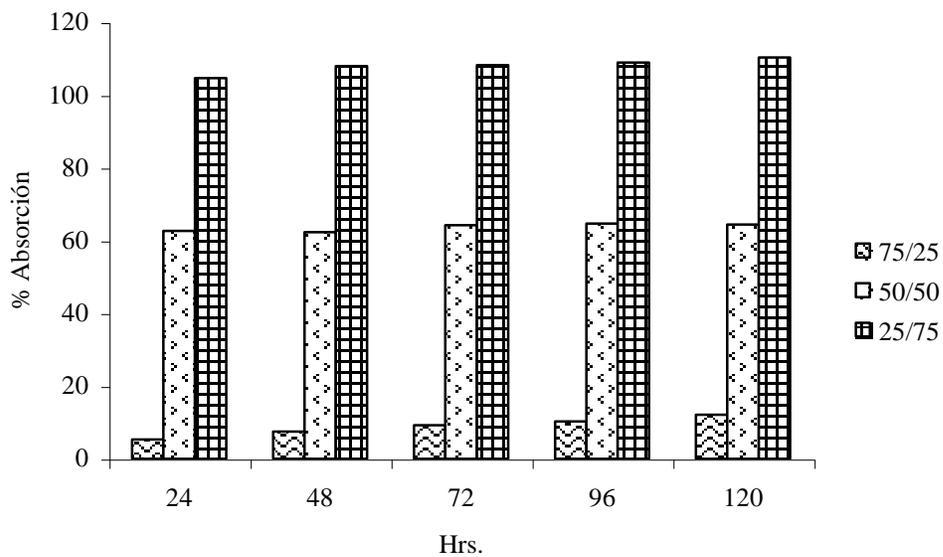


Figura 3.3. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% AC (3% ACVA, 2.5% NNMBA)

Al incrementar el NNMBA para las figuras 3.3 y 3.4, el aumento en la absorción de las relaciones 75/25 se atribuye principalmente a este cambio y en segundo término a la presencia del AC debido a la similitud de los porcentajes de absorción entre ambas figuras respecto a la relación 75/25. Por lo tanto, el NNMBA afecto la estructura del PAA y aunque lo volvió más entrecruzado y con cierta resistencia a la difusión del agua entre los espacios vacíos de las redes, también lo hizo capaz de retener más agua en su red.

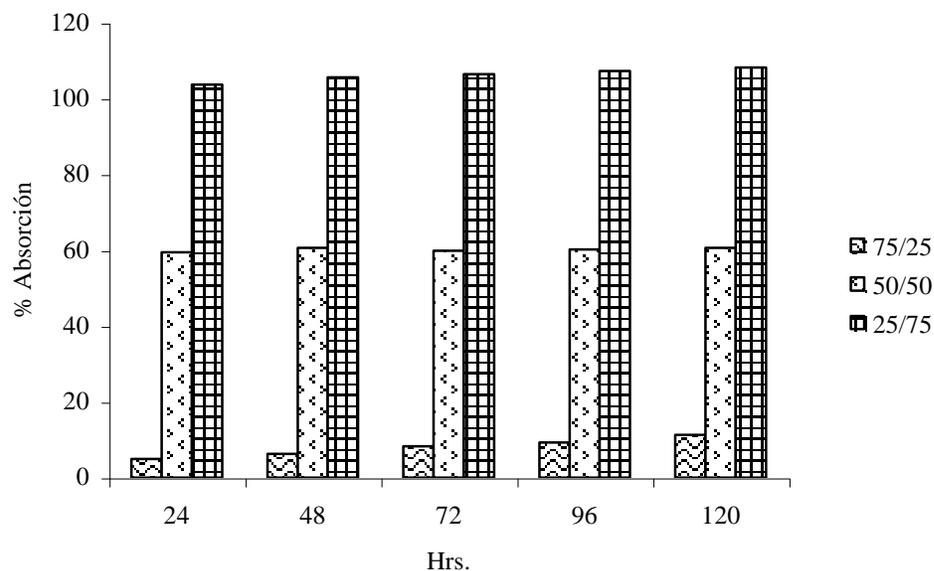


Figura 3.4. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (3% ACVA, 2.5% NNMBA)

El efecto de la HEC en las IPN's como se puede observar en las figuras 3.5 y 3.6, fue más evidente en los porcentajes de absorción de agua, con un 3% de HEC para la relación 75/25. Las redes con 75% de PAA incrementaron también sus porcentajes de absorción de agua ya que el aumento de 1% a 3% de HEC pudo incrementar además los volúmenes libres entre las dos fases de cada IPN.

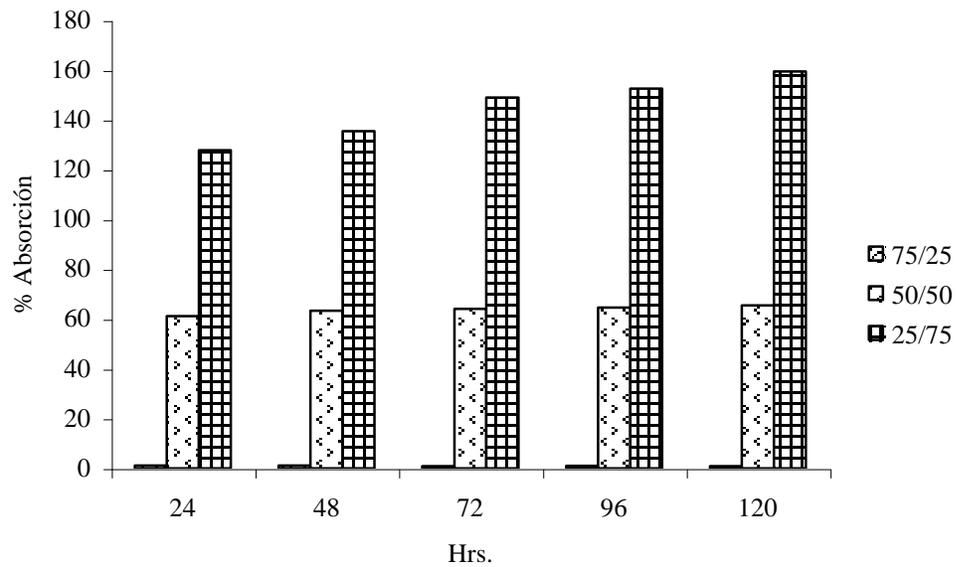


Figura 3.5. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA)

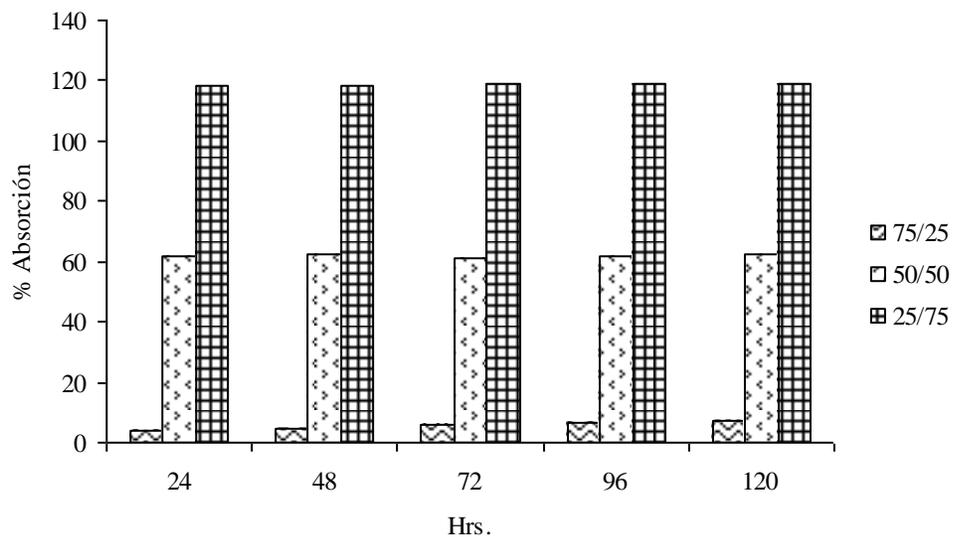


Figura 3.6. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA)

La generación de un mayor número de cadenas de PAA en la síntesis de las IPN's con 3% de iniciador (máxima relación de ACVA) de las figuras 3.7 y 3.8, aunado al 2.5% de agente de entrecruzamiento permitió una cierta absorción de agua a la fase del PU al permitir un mejor reacomodo de la HEC en los espacios intermoleculares de los polímeros individuales. Además de la capacidad hidrofílica que este derivado de celulosa le confiere al PU. Este efecto tuvo la consecuente disminución de los porcentajes de absorción de la fase del PAA por el alto grado de entrecruzamiento de este polímero en la red.

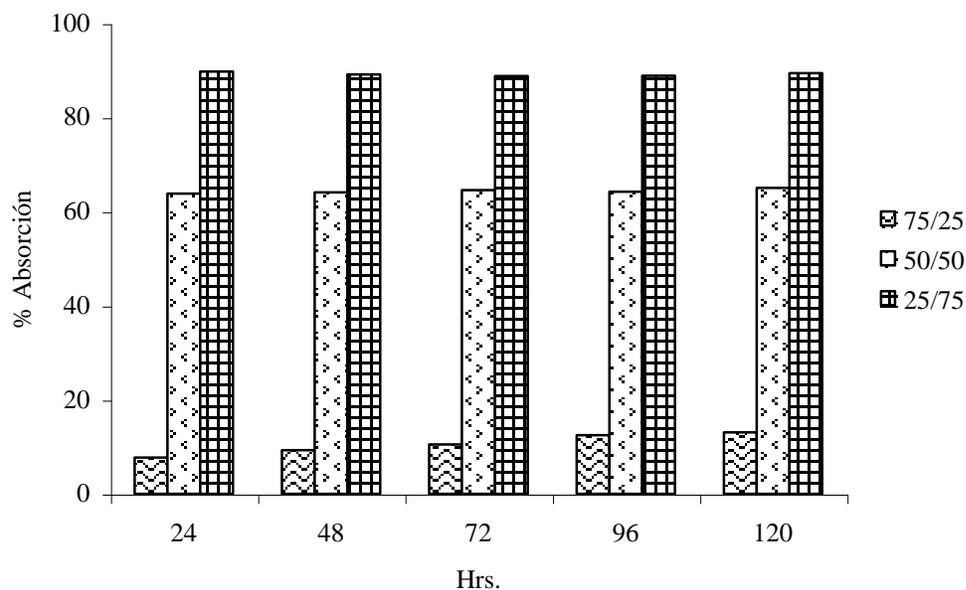


Figura 3.7. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% HEC (3% ACVA, 2.5% NNMBA)

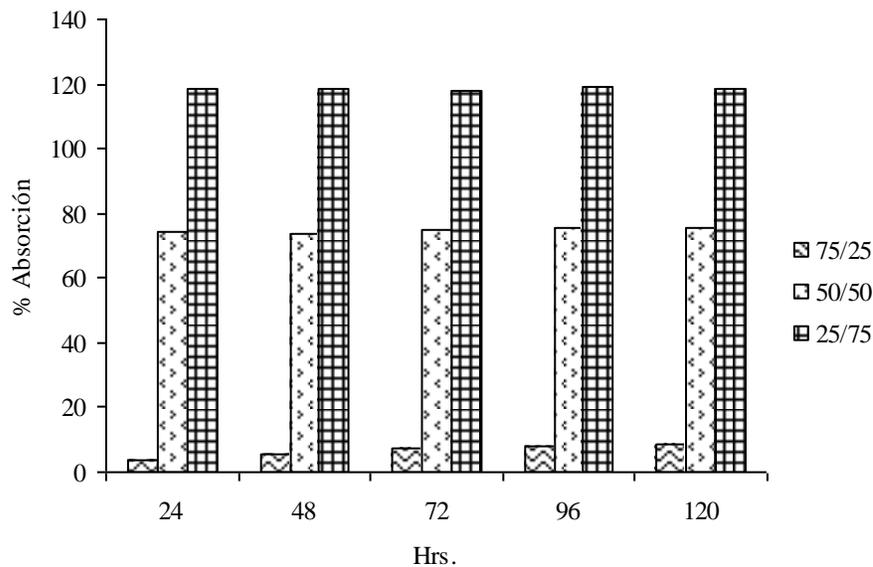


Figura 3.8. Porcentaje de absorción de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (3% ACVA, 2.5% NNMBA)

También se puede pensar que a pesar del hecho de que el PU es mayormente hidrofóbico, el agua podría ser retenida dentro de las regiones con segmentos rígidos, donde la elevada polaridad del grupo uretano es más hidrofílico que cuando se trata de los segmentos flexibles (Hsieh y col., 1999).

Un sistema de IPN's a base de poliácido acrílico/gelatina que fue estudiado por Burugapalli y col., en 2001, donde concluyeron que comportamiento del hinchamiento de un material depende de su misma composición, pH, y temperatura. Los estándares de estos polímeros y una serie de relaciones de estos se sometieron a estudio, encontrándose que los porcentajes de hinchamiento se veían incrementados con el aumento del pH de las soluciones buffer probadas para este fin. Al mismo tiempo el efecto negativo por el aumento de la temperatura durante la experimentación, debido a que la temperatura presenta un papel importante en los procesos de difusión de las soluciones buffer empleadas en este estudio. Por lo que al comparar los resultados generados durante estos ensayos de caracterización cabe mencionar que el pH siempre fue de 7, ya que el agua fue el solvente para cada una de las pruebas, además de la

temperatura ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), por lo que el efecto del pH y la temperatura para la determinación de los porcentajes de hinchamiento dejaron restringidos los resultados para esta etapa de caracterización en comparación con otros estudios donde los factores físicos fueron diversos con la resultante de resultados más específicos.

Un sistema de IPN's muy semejante al sujeto de este estudio fue el de Baek y Kim, en 2003 y Stile y Healy en 2002, estudiaron hidrogeles de poliacrilamida/poliuretano (PAAm/PU) látex. Los resultados del contenido de hinchamiento fueron sensibles al porcentaje de acrilamida y poliuretano (no mayor a 20%) en las IPN's, disminuyendo los porcentajes de absorción de agua de 95 a 85% con el agente de entrecruzamiento (NNMBA) de 0.5 a 5% lo que implicó que el grado de entrecruzamiento y densidad, quedando así gobernado el contenido de absorción de agua. Sin embargo, los porcentajes más bajos de PU manejados para las relaciones de PU/PAA fueron de 25% y éste mismo PU tenía una presentación distinta a los látex de Baek y Kim, quienes sintetizaron el PU en emulsiones y soluciones acuosas, si se comparan los materiales de ambas investigaciones se encuentran diferencias por el tipo de solventes empleados; acetona para el sistema PU/PAA y agua para el sistema PAAm/PU. Por lo tanto, el tamaño de partícula y densidad de las IPN's desempeñó también un papel importante en el desempeño de las IPN's en las pruebas de absorción de agua.

En base a estos resultados, se puede decir que el porcentaje de absorción de agua es bajo en comparación con otros materiales absorbentes como el PAA polimerizado y/o entrecruzado, es decir como hidrogeles de PAA. Por esta razón, la aplicación de estas IPN's, no puede ser considerada en áreas de aplicación médicas, donde la característica de absorción es considerada de gran importancia, teniendo que buscar otras en donde la absorción de agua no tenga importancia.

3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Se empleó la técnica de DSC para la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g), mediante la medición de la cantidad de energía (calor) liberado o absorbido por una muestra. Estimando los comportamientos cristalino y/o amorfo de las IPN's estudiadas. Dada la importancia de la T_g sobre la cual se basan muchas propiedades mecánicas de los polímeros cuando se sintetizan por primera vez, es que ésta es una de las primeras propiedades que se miden al inicio de la caracterización de los materiales.

Los resultados de T_g obtenidos para las IPN's analizadas, son parecidos a los del PU y PAA puros como componentes individuales y que son mostrados en los termogramas de la figura 3.9. El PU puro tuvo una T_g de -32°C debido a su naturaleza amorfa que le permite una mayor movilidad a su estructura y en consecuencia un requerimiento de calor menor para la detección de este comportamiento. El PAA tuvo un valor de T_g de 129°C a consecuencia de su cristalinidad; todos los polímeros incluyendo el PAA, tienen secciones amorfas y cristalinas y para éste caso la detección de la T_g se presentó hasta los 129°C por el dominio de la fase cristalina donde el movimiento de las cadenas era relativamente alto. En casi todos los casos la concentración del iniciador incrementó las T_g 's del PAA en las IPN's. Mientras que la fase del PU incrementó su T_g , el PAA pareció disminuir cuando éste componente aumentaba en la IPN. De manera que la combinación de iniciador y entrecruzante resultó en materiales con buenas propiedades térmicas. Analizando los termogramas de las figuras 3.10 y 3.11 se observa la influencia de la NNMBA afecta las muestras con 75% de PAA, conforme el entrecruzante modifica el grado de entrecruzamiento de manera que el flujo de calor aplicado fue menor para la detección de las T_g 's de cada una de las fases. Parece no haber un variación importante del AC sobre el comportamiento de las T_g 's.

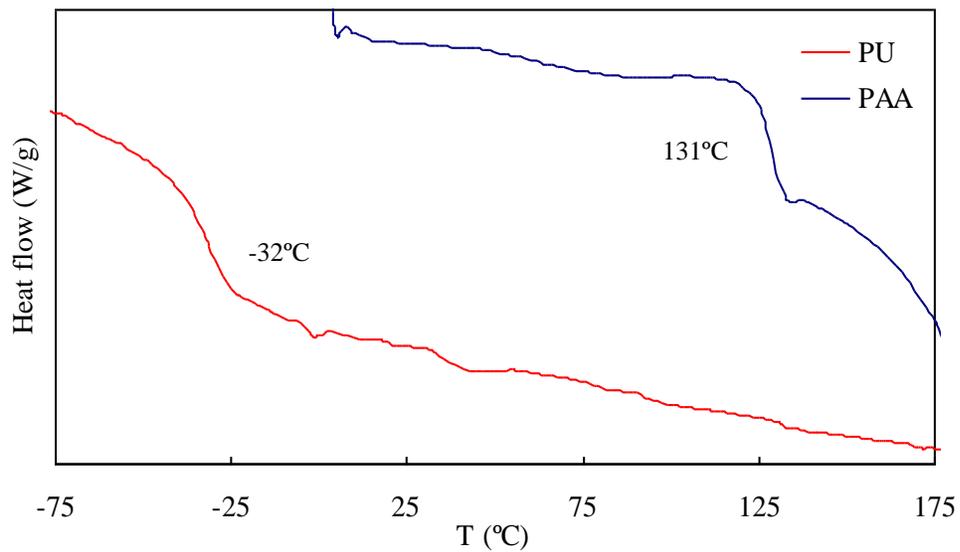


Figura 3.9. Termogramas del PU y PAA estándar

En la figura 3.10 se presentan los termogramas de IPN's a diferentes relaciones PU/PAA y concentraciones de ACVA y NNMBA. Se observan más claramente las transiciones en las IPN's con relaciones 75/25 y 25/75.

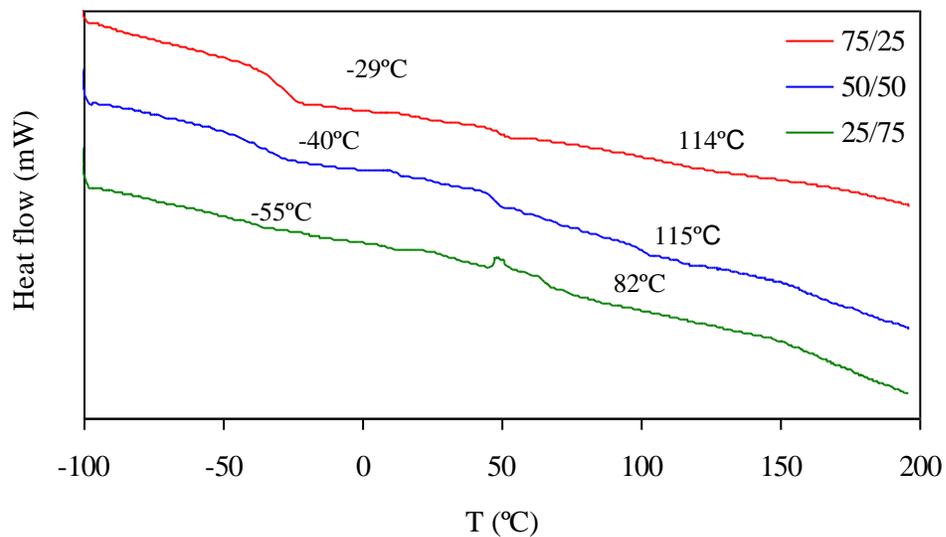


Figura 3.10. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75),
1% AC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA)

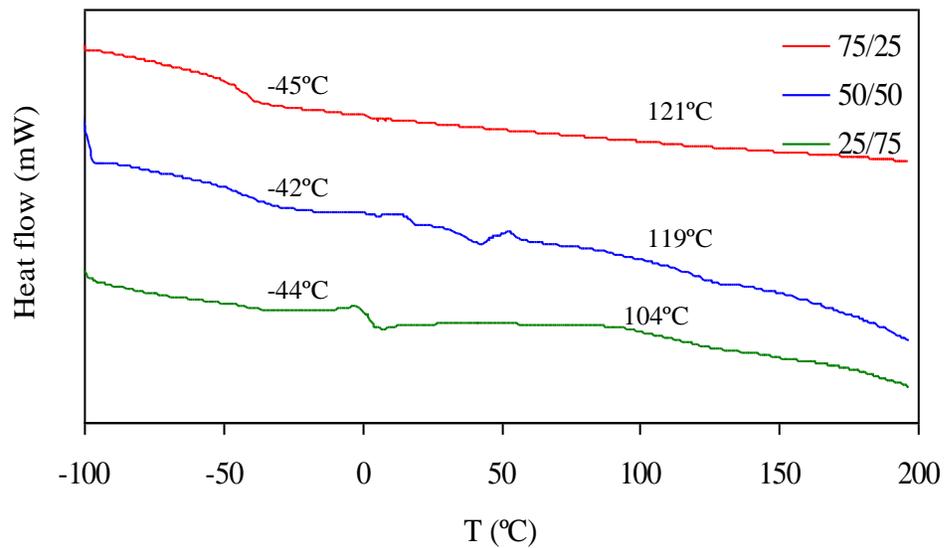


Figura 3.11. Termogramas de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 2% NNMBA)

Para la figura 3.12 es casi imperceptible la presencia de la T_g del PAA para estas IPN's sintetizadas con la concentración más baja de NNMBA.

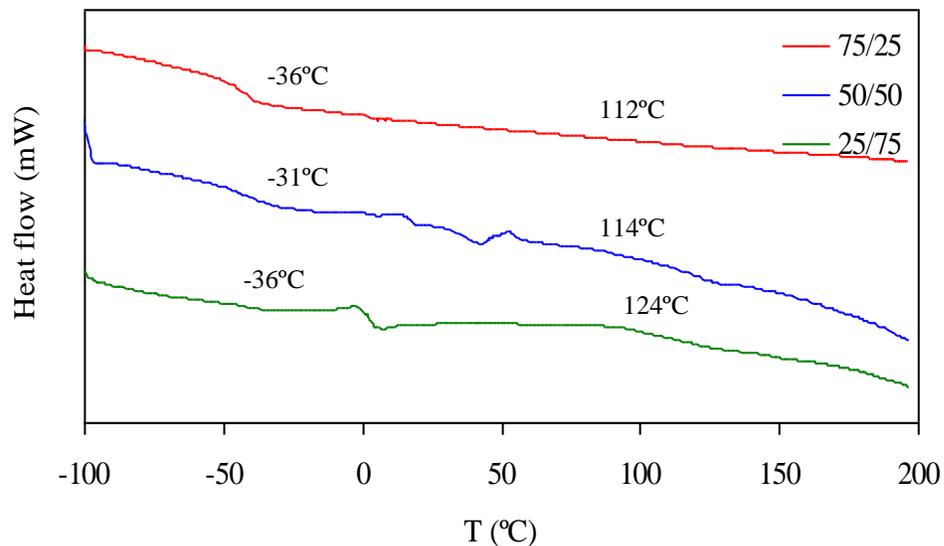


Figura 3.12. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% HEC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA)

En la figura 3.13, al reducir la concentración de ACVA y aumentar la relación de la HEC a 3%, es clara la presencia de las T_g 's a excepción de la relación 75/25, donde el efecto de la HEC en el PU pudieron haber traslapado la transición del PAA para esta IPN.

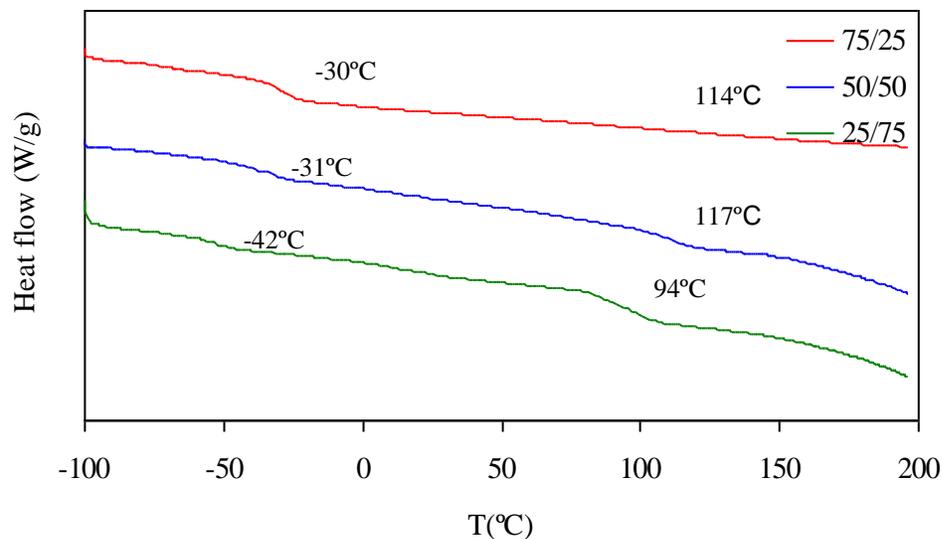


Figura 3.13. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA)

Las figuras 3.14 y 3.15 son un ejemplo más claro del comportamiento de las T_g 's con respecto a la variación del PU y PAA en las IPN's sujetas al estudio de DSC. Las relaciones de ACVA y NNMBA fueron variadas, así como el acetato de celulosa para estas dos series de IPN's. El comportamiento en estos termogramas se atribuye a la regularidad que ganan de las cadenas de los polímeros con la adición del PAA y el NNMBA, desplazando las T_g 's a valores menores.

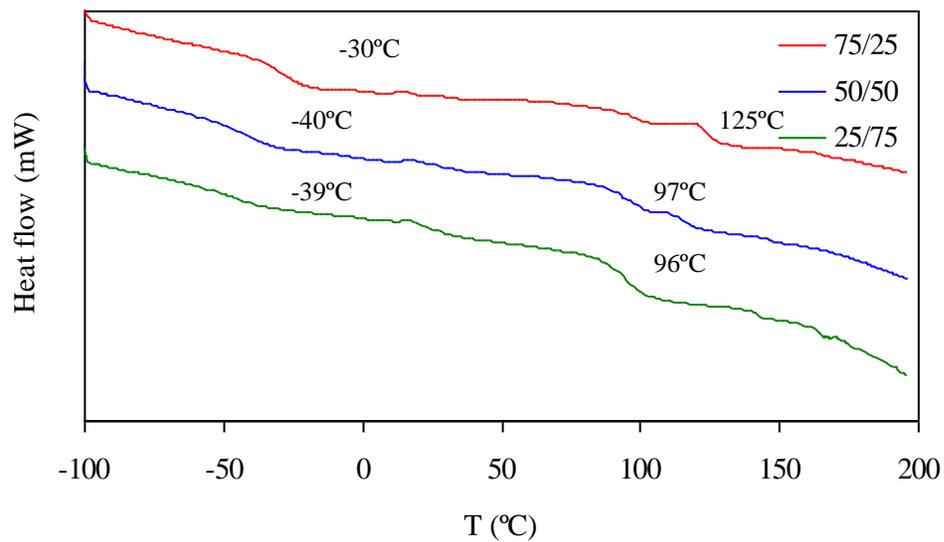


Figura 3.14. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% AC (3% ACVA, 2.5% NNMBA)

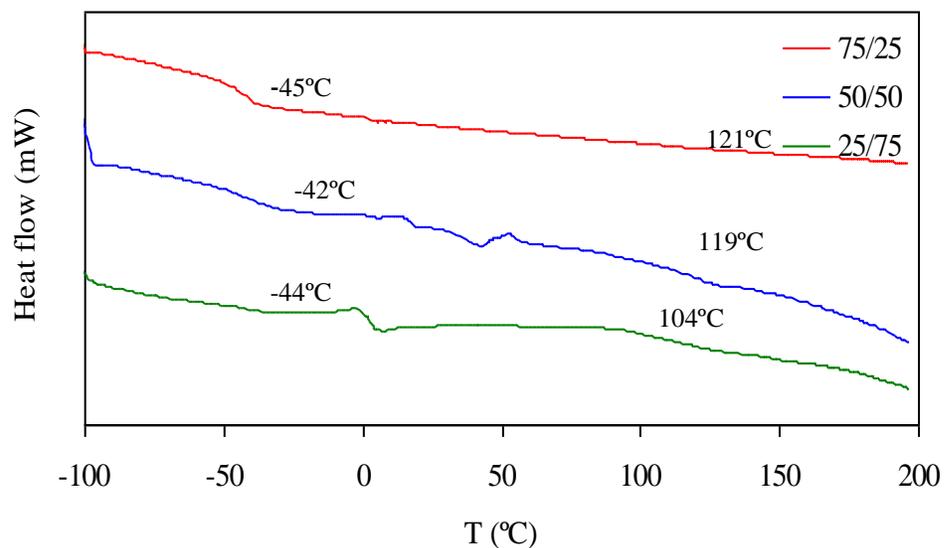


Figura 3.15. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 2% NNMBA)

Al cambiar al HEC en una IPN con las concentraciones máximas de iniciador y entrecruzante, fue posible observar como la HEC pareció afectar la detección de las T_g's al estar incorporado

éste derivado de celulosa en la estructura del PU (figura 3.16). La HEC puede estar contribuyendo con el empaquetamiento de la red del PU propiciando que sea necesario un mayor flujo de calor para la detección de los movimientos de las cadenas de las IPN's de esta serie.

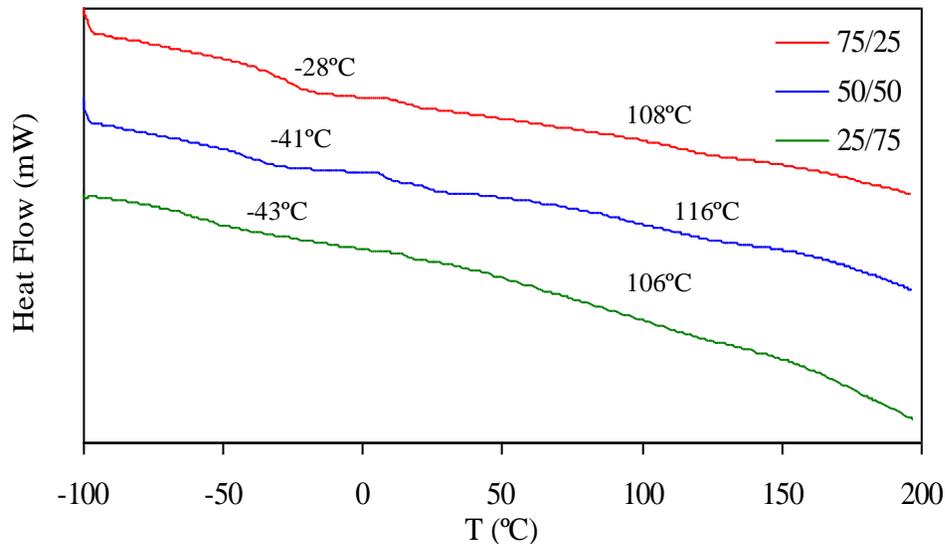


Figura 3.16. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% HEC (3% ACVA, 2.5% NNMBA)

Las concentraciones intermedias de iniciador y entrecruzante (figura 3.17) muestran como el termograma de la relación 75/25 se situó entre las otras dos relaciones y la disminución de las T_g's del PU al tiempo que las T_g's del PAA disminuyen con la interpenetración del PU en la fase del PAA.

La aparición de dos T_g's y las variaciones de estas según las relaciones de PU/PAA tienen concordancia con los resultados de Hsieh, T., y col., quienes en 1999 encontraron que el efecto de la adición de 2-hidroxietil metacrilato (2-PHM, polímero mayormente cristalino) en una serie de IPN's de éste polímero con PU disminuía la T_g perteneciente al PU de los sistemas. De manera que la composición de una IPN además de las proporciones de sus elementos tenía efecto directo en sus propiedades térmicas.

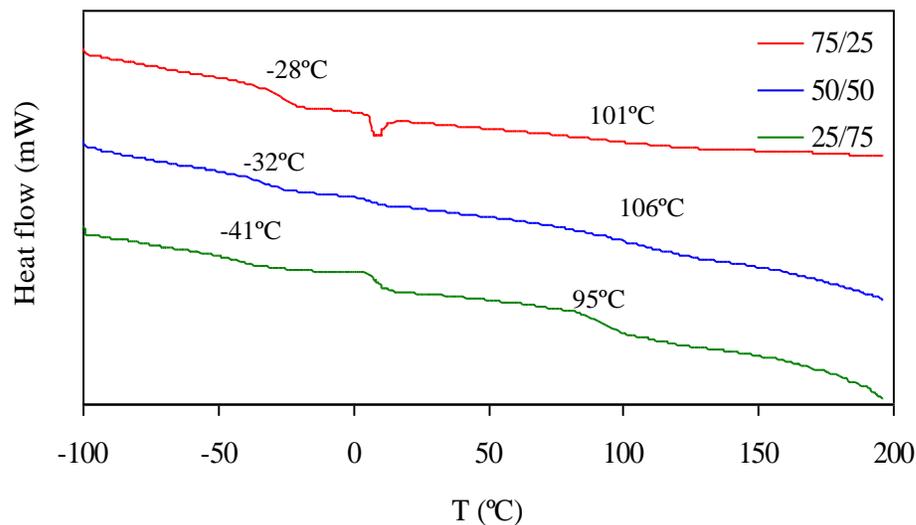


Figura 3.17. Termograma de IPN's a tres relaciones de PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 1% AC (2.5% ACVA, 2% NNMBA)

Otro grupo de investigadores quienes observaron la influencia de las relaciones de los componentes de IPN's fueron Bartolotta, A. y col., en 2002, cuando al estudiar un sistema poliuretano/policianurato (PU/PCN) vieron incrementadas las T_g 's con el aumento del PCN, tal como sucedió con las IPN's de PU/PAA existiendo una concordancia en la modificación de la estructura amorfa del PU por la cristalinidad del PAA reforzando de esta forma las propiedades térmicas de las IPN's.

Las IPN's estudiadas por esta técnica resultaron tener dos T_g 's. Las T_g 's cercanas a cero para la fase del PU obedecieron a la modificación que sufrió esta fase. La T_g del PU obedece a una estructura amorfa y que el PAA presenta cristalinidad permitiéndole una mayor movilidad a la estructura de las IPN's. El PAA disminuyó sus T_g 's al presentar cierto grado de miscibilidad con el PU. La T_g fue usada para evaluar la movilidad de las cadenas de los elementos de las IPN's y la separación de las microfases entre los segmentos suaves y los segmentos rígidos de las relaciones del PU/PAA mediante la observación de dos temperaturas de transición vítrea como condición para la obtención de un material compuesto por elementos originalmente inmiscibles.

3.3. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA).

Los resultados de los estándares del PAA y PU aparecen en la tabla 3.3, donde los módulos de almacenamiento fueron tomados a 100°C. Estos resultados fueron tomados de la figura 3.18. Los módulos de almacenamiento fueron los valores máximos para éste parámetro. El PU al ser un elastómero tiene un módulo de almacenamiento menor al del PAA que tiene un mayor valor dado su origen mayormente cristalino, este resultado se sustenta en la definición que cita que el módulo de almacenamiento representa la parte sólida del material, por lo que el PAA tiene una mayor capacidad de absorción de energía que la del PU.

Tabla 3.3. Módulos de almacenamiento y T_g 's de estándares de IPN's.

| Material | Módulo de almacenamiento (MPa) | T_g (°C) |
|----------|--------------------------------|------------|
| PAA | 277 | 100 |
| PU | 1 | 100 |

Los estándares mostraron también el reblandecimiento de sus redes tridimensionales al aumentar la temperatura. Nuevamente el PU por su naturaleza elastomérica mostró primero este comportamiento al iniciar el calentamiento de la muestra. Por su parte el PAA requirió de una mayor cantidad de energía (calor) para pasar de la fase vítrea a la zona hulosa. Una vez más se cumple el concepto de que los materiales poliméricos no se comportan como sólidos puros o como líquidos puros, sino que exhiben un comportamiento viscoelástico (una combinación de sólido y líquido)

(<http://www.specialchem4adhesives.com/tc/tackifiers/index.aspx?id=dma>, 2007).

De la figura 3.19 los valores de T_g se consideraron según las transiciones (picos) máximas que resultaron en la curva de $\tan \delta$. Primeramente aparece la transición del PU a 1°C, éste requirió una menor cantidad de energía para la detección de la movilidad de sus cadenas. Aunque la T_g del PU por calorimetría diferencial de barrido fue de -32°C, el resultado por DMA vió un aumento en éste parámetro del cual se deriva el efecto dinámico al que se sometió la muestra. Lu y col en 2003 empleando un sistema de IPN's a base de PU de aceite de ricino y una

relación de $\text{NCO/OH} = 2$, encontraron que la T_g del PU puro era de 25°C demostrando que la relación de los monómeros del PU tenían un efecto directo en las propiedades térmicas al ser sometidos sus materiales a pruebas como el DMA con condiciones para su desempeño más reales a las de uso común que las condiciones de prueba estáticas como en la técnica de DSC (Mano y col., 2000).

El PAA necesitó de una mayor cantidad de calor para la detección de sus transiciones; primero a la temperatura de 78°C se registró una pequeña transición que corresponde a una transición de tipo γ originada por movimientos de pequeñas cadenas laterales, mientras la T_g para la $\tan \delta$ es de 143°C . La amplitud de la $\tan \delta$ también es un indicador de la estructura del polímero, mientras para el PU ésta es grande lo cual se refiere a un polímero amorfo y el PAA exhibe una $\tan \delta$ angosta la cual hace referencia a un polímero semi cristalino. De las figuras 3.18 y 3.19 queda determinado que salvo para el PAA no existe una gran polidispersidad lo que puede contribuir a la generación de información errónea al estudiar a detalle las IPN's en sus tres relaciones PU/PAA-NNMBA-ACVA.

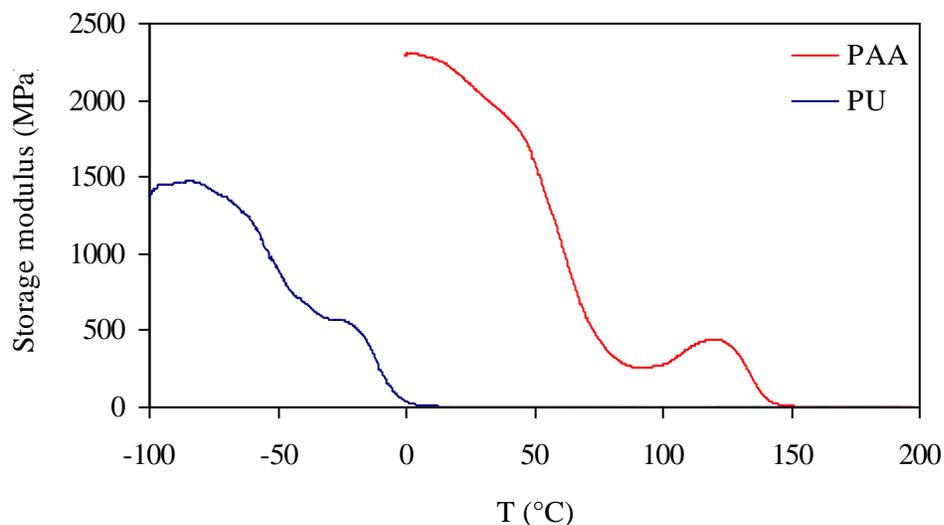


Figura 3.18. Módulos de almacenamiento obtenidos por DMA para los estándares de PU y PAA

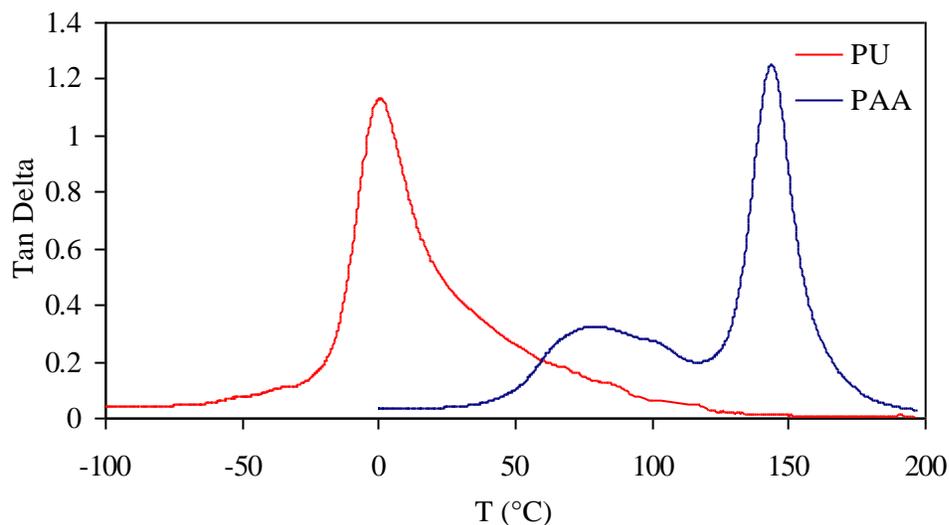


Figura 3.19. Curvas de tangente δ para los estándares de PU y PAA obtenidos por DMA

Para las IPN's con 3% AC, 2.5% ACVA y 1.5% NNMBA los resultados de módulo de almacenamiento se ilustran en la figura 3.20, donde los módulos de almacenamiento presentan un comportamiento de inversión de módulos, es decir, que para esta relación donde el PU es el polímero que predomina en esta IPN es también la que presenta al valor más elevado y la relación 25/75 el valor más bajo para estos experimentos, cuando el módulo de almacenamiento representa la parte sólida del material, por lo que el PU debiera tener una pobre capacidad de absorción de energía. En base a los resultados obtenidos de los estándares en las figuras 3.18 y 3.19, se puede atribuir el comportamiento anterior a la adición del AC en el PU, quien es modificado o reforzado (actuando en cierto grado como relleno toda vez que el AC sin reaccionar cumple con esta función) en su estructura al tener una mayor proporción de éste derivado de celulosa. Sin embargo, conforme la temperatura se incrementó fue notoria la aparición de la zona hulosa para esta relación mientras la relación 25/75 presentó una mayor resistencia al reblandecimiento de su estructura lo cual concuerda con su estructura mayormente cristalina. La relación 50/50 tuvo el comportamiento esperado, situándose entre los valores de las relaciones 75/25 y 25/75 para la $\tan \delta$ y el módulo de almacenamiento.

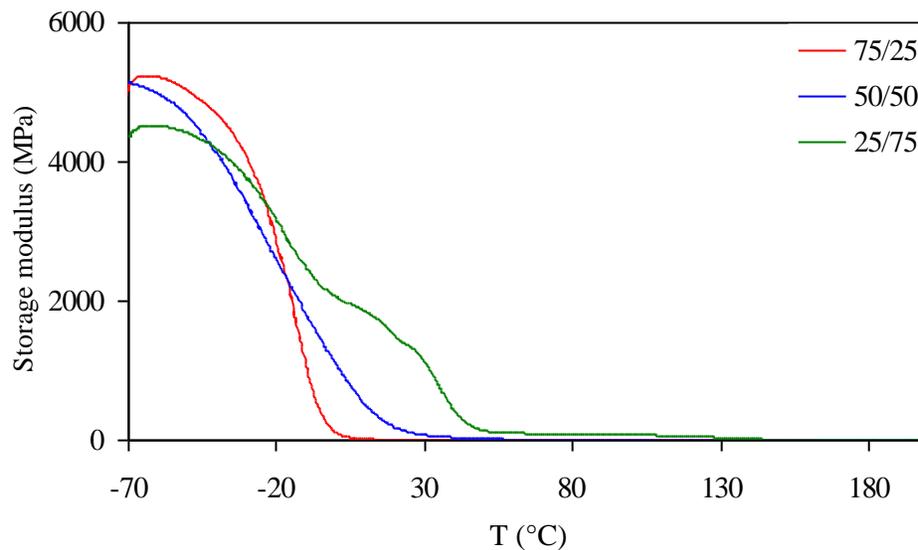


Figura 3.20. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) obtenidos por DMA

Siguiendo con la misma serie de IPN's las $\tan \delta$ de la figura 3.21, se presenta para la relación 75/25 un solo pico de gran amplitud $\sim 3^\circ\text{C}$ de lo cual se deduce que es el PU quien está dominando el sistema, tomando en consideración la aparición de la T_g del PU estándar $\sim 1^\circ\text{C}$ debido a la libertad de movimientos moleculares de las cadenas de este polímero. La relación 50/50 presenta una transición de las cadenas laterales alrededor de 1°C , mientras que al aumentar la temperatura la T_g principal del PU se ubicó en 48°C y la última T_g para el PAA fue de 126°C . Finalmente en la relación 25/75 se observa un comportamiento similar al de la relación 50/50, con la presencia de un ligero pico de las transiciones menores en el orden de -13°C , la T_g principal para el PU apareció a 48°C y el cociente de la $\tan \delta$ del PAA arrojó una T_g de 145°C . La presencia de estos picos representa una separación de fases en la IPN, lo cual es una característica para este tipo de materiales, además el PU presentó los cocientes de $\tan \delta$ mayores lo que reflejó un predominio de este polímero en estas IPN's.

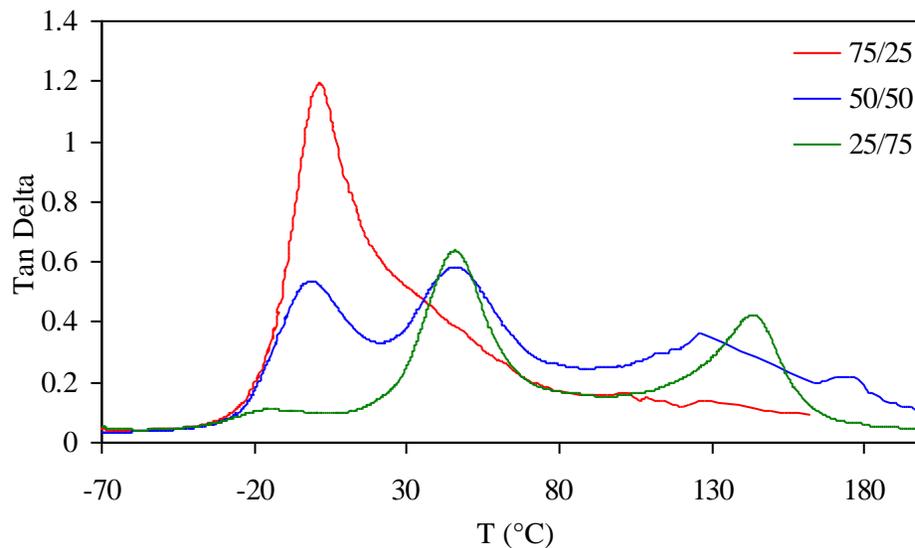


Figura 3.21. Curvas tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) obtenidos por DMA

Los resultados de $\tan \delta$ y módulo de almacenamiento para las IPN's con 3% HEC, 2.5% ACVA y 1.5% NNMBA se representan en las figuras 3.22 y 3.23. Los módulos de almacenamiento de las relaciones 75/25 y 25/75 nuevamente presentan un cambio en su comportamiento, cuando la relación con un 75% PAA por definición debiera tener el módulo más alto, es nuevamente la relación con 75% PU la que tuvo un mejor desempeño. El resultado se atribuye al efecto de la HEC residual que actúa como reforzante a bajas temperaturas para la fase del PU, mientras que al aumentar la temperatura se presenta el reblandecimiento de éste elastómero. Esta caída del módulo de almacenamiento es ocasionada por la T_g del polímero amorfo, después de esta T_g de 5°C del PU la IPN presenta un reblandecimiento a consecuencia de la pérdida de integridad mecánica. La IPN 50/50 tuvo el mismo comportamiento que la IPN con 3% de AC. La cristalinidad del PAA de la IPN de 25/75 mostró una mejor resistencia al reblandecimiento con la temperatura, registrándose a partir de la T_g 48°C la pérdida de resistencia mecánica con el incremento de la temperatura.

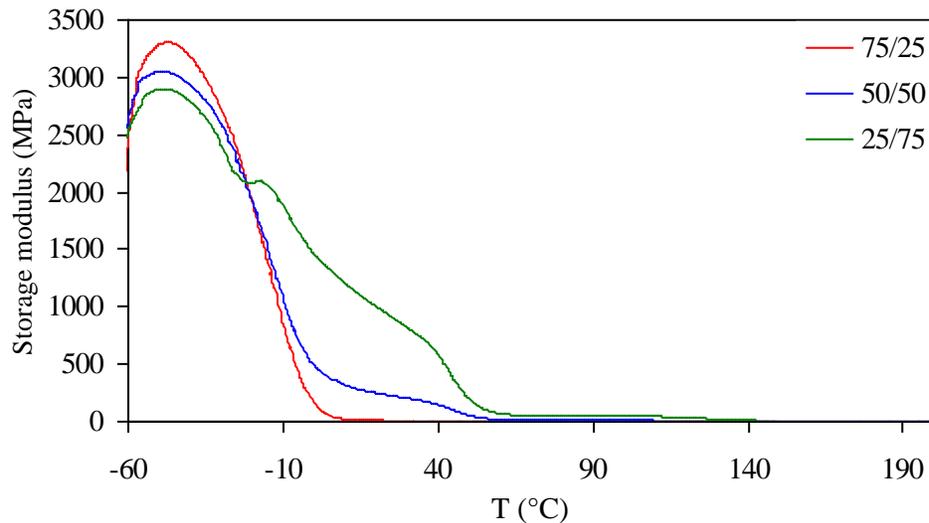


Figura 3.22. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) obtenidos por DMA

La figura 3.23 muestra el comportamiento de las $\tan \delta$ con la temperatura. Para la relación 75/25 se aprecia una gran relajación a 5°C que corresponde a la T_g del PU, al ir aumentando la temperatura una relajación menor a 65°C para el PAA. El PU al estar en una mayor proporción en la IPN tiende a controlar el sistema por la libertad de movimientos moleculares de las cadenas del PU es que puede apreciarse por la altura y definición del pico de la $\tan \delta$ de éste polímero. Esto también explica también el aumento del módulo de almacenamiento para la relación 75/25 de la figura 3.22 anterior. Para las $\tan \delta$ del PU y PAA de la relación 50/50, las cadenas cortas del PU originan una relajación γ alrededor de -4°C , las cuales requieren de una menor cantidad de energía para su detección al presentar un mayor movimiento a lo largo de la cadena principal del PU. La $\tan \delta$ presenta para el PU su punto máximo a la T_g de 57°C que proviene de los segmentos en movimiento de la transición vítrea del elastómero. Conforme el material se calentó se pudo registrar la para el PAA su T_g a 141°C con un cociente de los módulos de almacenamiento y pérdida menor que el PU en esta misma relación. Donde se dice que es el PU quien nuevamente predomina en la IPN, aunque éste ya ve influenciada su T_g al haberse corrido de 5°C en la relación 75/25 a 56°C .

La última relación 25/75 para esta serie presentó un comportamiento muy similar a la relación 50/50, con la disminución del cociente de la $\tan \delta$ de las relajaciones γ y una T_g del PU hasta -13°C . La T_g de la relajación principal del PU también se vio disminuida hasta 48°C . Mientras que la $\tan \delta$ del PAA se registró a 138°C . En este caso, aunque en una menor proporción es el PU quien sigue mostrando un cierto dominio en el sistema ya con una modificación más significativa de sus T_g al haberse interpenetrado mejor las dos fases que componen la IPN.

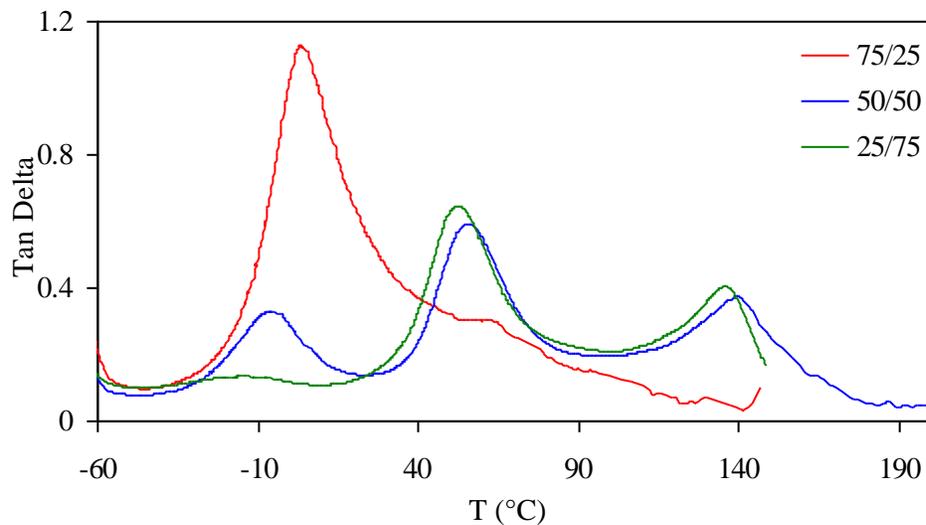


Figura 3.23. Tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA) obtenidos por DMA

Los módulos de almacenamiento de la figura 3.24 para la serie de IPN's con 3% AC, 2.5% ACVA y 2% NNMBA. La relación 75/25 que anteriormente había mostrado los valores más elevados de módulo en esta figura presenta el valor más bajo por un mejor arreglo del AC en la estructura del PU en contraste con la HEC la cual en casos anteriores había actuado como un relleno y reforzante. La relación 50/50 se situó con valor intermedio y la IPN con mayor proporción de PAA registró el valor más alto. A diferencia de las IPN's en las figuras anteriores esta serie tiene un 2% NNMBA, este incremento en el agente entrecruzante origina una mayor rigidez de la IPN 25/75 y con esto una mayor resistencia al reblandecimiento de los entrecruzamientos tridimensionales los cuales tienen un movimiento molecular menor, hasta

finalmente presentar pérdida de integridad física perteneciente a la zona hulosa a partir de 49°C por el aumento en la temperatura durante la prueba.

Este resultado concuerda con la característica de que a medida que un material entra a la zona de transición vítrea el módulo se reduce, es decir, el material se vuelve menos rígido. En adición el AC parece no tener un afecto importante sobre el comportamiento de las IPN's.

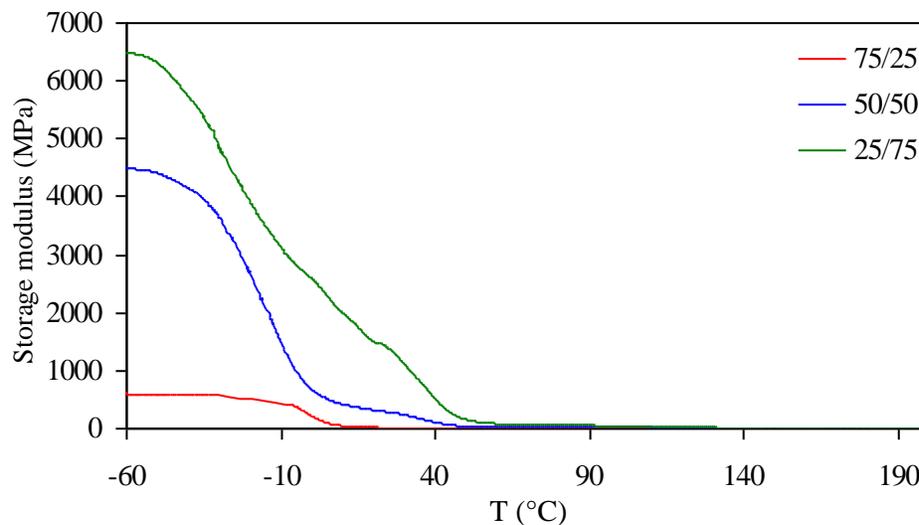


Figura 3.24. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) obtenidos por DMA

La $\tan \delta$ para esta serie de IPN's es mostrada en la figura 3.25. La T_g de la relación 75/25 fue de 7°C para la fase del PU con la presencia de un pico bien definido y de gran amplitud por la arquitectura amorfa del polímero. El PAA generó un cociente de menor amplitud de $\tan \delta$ con una T_g de 49°C y que aparecía como un hombro de la $\tan \delta$ del PU aún cuando el PAA había sido entrecruzado con un 2% de NNMBA. Para esta primera relación la separación de fases no se presentó de forma marcada. El comportamiento de la relación 50/50 fue de una transición γ a -3°C de los movimientos locales de las cadenas menores del PU, mientras que la T_g del PU se situó a 49°C, este valor resulta elevado para una fase de PU, una explicación podría encontrarse en el uso de las relaciones intermedias de ACVA y NNMBA, lo que puede

permitir un cierto grado de interpenetración del PAA en el PU que aún se encuentra en gelación o en etapa de curado, haciendo más fácil el crecimiento y entrecruzamiento de las cadenas del PAA para formar una fase continua de ambos polímeros.

Al continuar con el aumento de temperatura se registró la T_g del PAA en el orden de 141°C . Para concluir con esta serie de IPN's se analizó la relación 25/75 donde la fase PU mostró la T_g de la transición γ a -17°C en menor grado que la relación 50/50. Para cuando se incrementó la temperatura la reorganización de las cadenas originó la relajación del PU para señalar su T_g a 49°C . La T_g del PAA estuvo presente a 145°C con una menor amplitud y altura que la relajación del PU. De nueva cuenta la separación de fases fue corroborada por la existencia de dos relajaciones de cada uno de los componentes de la IPN, siendo la fase del PU la que predominó en cada material analizado.

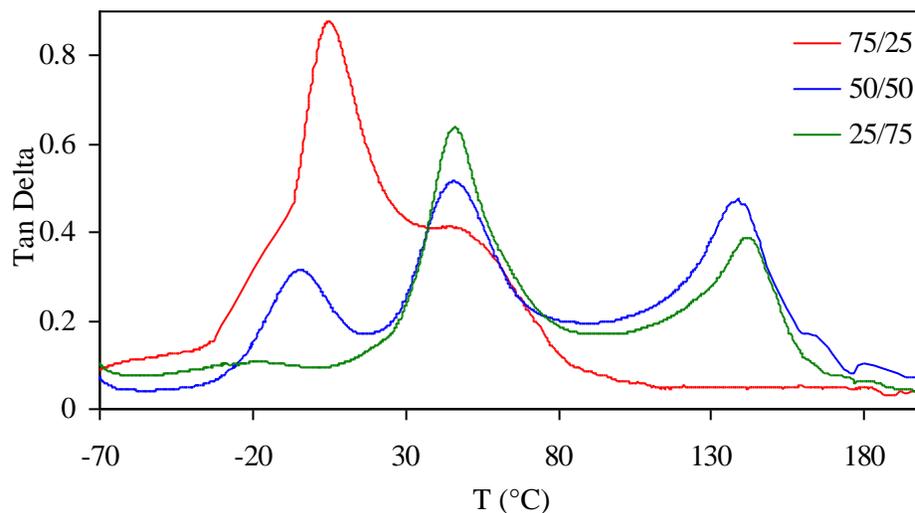


Figura 3.25. Tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) obtenidos por DMA

El comportamiento de los módulos de almacenamiento de las IPN's con 3% AC, 2.5% ACVA y 2% NNMBA esta representado por la figura 3.26. El 2% de NNMBA modificó el desempeño de la IPN con 75% de PAA en este estudio al aumentar la rigidez y con ella la capacidad de disipación de energía mostrando el módulo de almacenamiento más elevado y

una pérdida de la integridad mecánica a partir de la temperatura de 47°C donde se dice que el material se vuelve viscoelástico por la gran capacidad de movimiento de las cadenas que conforman la estructura de esta relación. El módulo de almacenamiento de la IPN con relación 50/50 tuvo un comportamiento intermedio como resultado del uso de proporciones iguales del PU y el PAA. Con una estructura amorfa y comportamiento elastomérico la IPN 75/25 fue quien cedió más rápidamente en sus propiedades mecánicas ante el aumento de temperatura y no fueron factores determinantes el aumento de agente de entrecruzamiento empleado en la síntesis del PAA y el derivado de celulosa del mismo PU para modificar sus propiedades como la de absorción y disipación de energía y por tal motivo la IPN 75/25 es un material con pobres propiedades mecánicas.

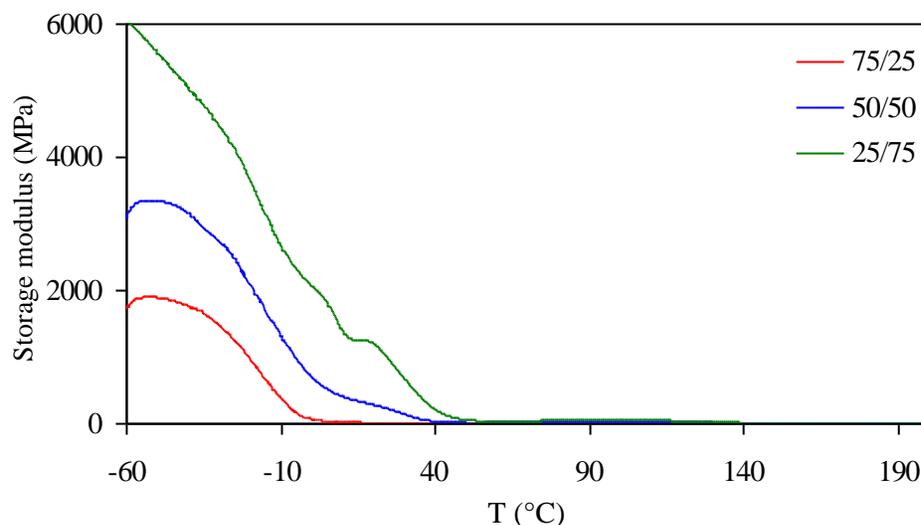


Figura 3.26. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) obtenidos por DMA

Al estudiar las $\tan \delta$ en la figura 3.27 se observó para la relación 75/25 una relajación muy bien definida y de gran amplitud característica de un material amorfo alrededor de 1°C que se atribuyó al PU, mientras tanto, a 57°C para el PAA se obtuvo con una relajación la cual parece estar parcialmente cubierta por la relajación registrada por el PU. Esto se explica por la menor proporción del PAA que debió llevar a cabo sus reacciones de polimerización y

entrecruzamiento en competencia con la reacción de policondensación del PU, de tal suerte que éste último albergara al PAA. Fue observado un pico a 2°C relacionado a las transiciones γ de las cadenas cortas del PU, mientras al avanzar la temperatura este polímero registró su $\tan \delta$ máxima a 43°C y hacia la derecha de la escala de temperatura a 136°C el PAA estuvo presente con su $\tan \delta$. Confirmando la presencia de dos señales de $\tan \delta$ un sistema de IPN con dos polímeros y la característica separación de fases en esta IPN. Cuando se analizó la relación 25/75 se obtuvieron las señales de las cadenas cortas del PU a -7°C aunque de menor intensidad que en la relación 50/50 debido a la disminución de la fase PU, sin embargo la $\tan \delta$ de éste no mostró mayor cambio de intensidad, registrándose su T_g a 47°C y al llegar a la temperatura de 141°C se determinó en este punto la $\tan \delta$ del PAA con una intensidad menor a la del PU. Con esta información se comprobó la presencia del PU y PAA en un mismo sistema al presentarse la separación de fases, así como la existencia de especies menores, cuyo origen se debe a las reacciones por grupos funcionales del aceite de ricino y el 2,4-TDI.

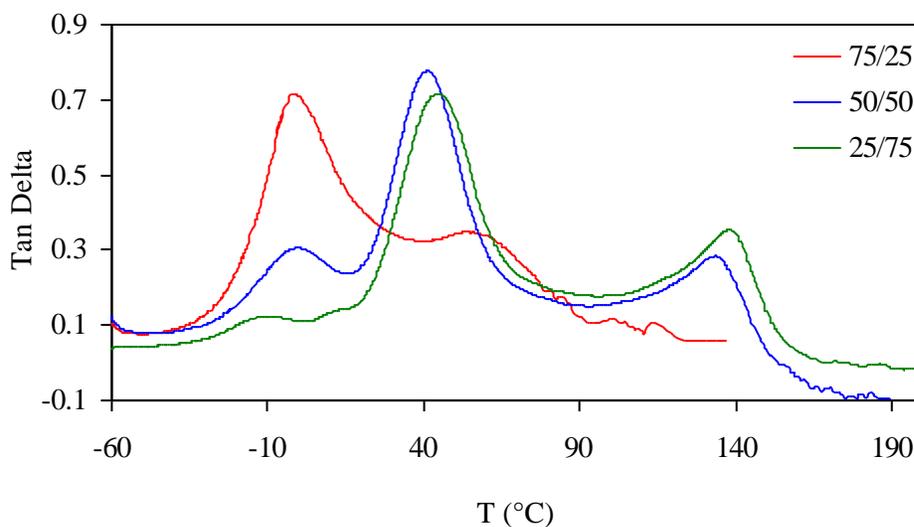


Figura 3.27. Tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 2% NNMBA) obtenidos por DMA

El módulo de almacenamiento de la figura 3.28 para la relación 75/25 con 3% AC, 2.5% ACVA y 2.5% NNMBA, tuvo el valor más bajo para esta serie de IPN's. La temperatura de

reblandecimiento inició alrededor de 3°C, temperatura baja a la cual el PU en mayor proporción presenta el comportamiento viscoelástico debido a su naturaleza elastomérica, de manera que esta relación presenta bajas propiedades mecánicas. Siguiendo con el comparativo de la relación 50/50 la zona hulosa se registró desde la temperatura de 49°C, este corrimiento respecto a la relación 75/25 de la misma serie de IPN's se debe al aumento del PAA en la IPN, la presencia de éste último modifica favorablemente las propiedades térmicas y mecánicas del PU incrementándolas. El efecto de la NNMBA para la relación 25/75 se refleja en la T_g de 58°C cuando esta IPN comienza a reblandecerse perdiendo sus propiedades mecánicas. Y el reblandecimiento de esta serie se situó en el intervalo de 3° a 141°C que corresponde a la zona vítrea donde se ubican las T_g de los polímeros base.

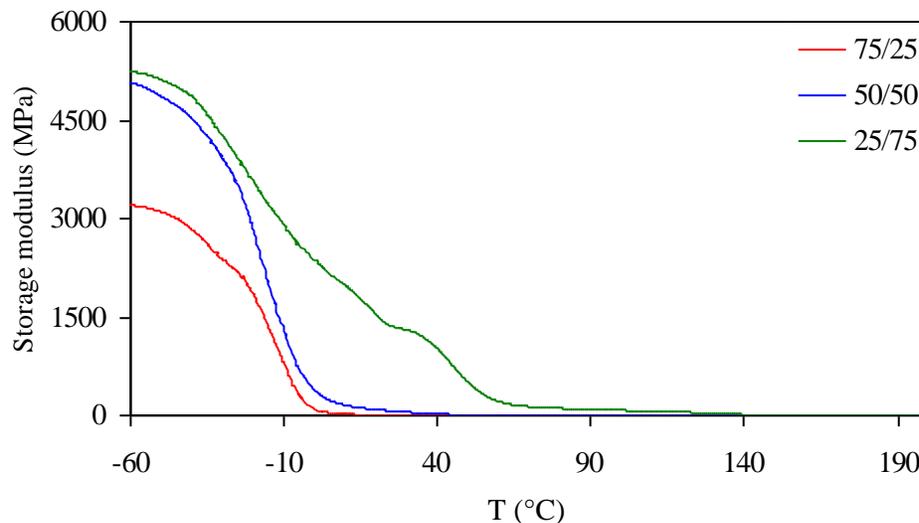


Figura 3.28. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidos por DMA

Las $\tan \delta$ de las IPN's con 3% AC, 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA son ilustradas en la figura 3.29 donde la relación 75/25 presentó como en casos anteriores la presencia de la T_g del PU estándar a con un pico de gran amplitud y bien definido. La temperatura de 66°C correspondió a la $\tan \delta$ del PAA, misma que resultó casi totalmente cubierta por la amplitud de la $\tan \delta$ del PU que al ser el elemento dominante en proporción y naturaleza amorfa resultó en este comportamiento. A la temperatura de 1°C se registraron relajaciones de las cadenas cortas que

del PU, mientras que la señal de la $\tan \delta$ de la relación 50/50 del PU se fue detectada a 49°C por el reforzamiento que el PAA aporta al sistema, mientras éste polímero presentó su T_g alrededor de 126°C. Las transiciones principales del PU y el PAA en este análisis presentaron picos amplios y con el dominio del PU en el sistema por coexistir los componentes individuales en proporciones semejantes. Al hablar de los resultados de la relación 25/75 se pudo detectar a la temperatura de -16°C una pequeña señal debida al PU pero relacionadas a los movimientos conformacionales de sus cadenas más cortas que presentan mayor movilidad y en consecuencia una cantidad menor de energía para ser detectadas. El incremento de la T_g de la $\tan \delta$ del PU hasta 58°C tiene su origen en el entrecruzamiento del PU, que al tener su estructura un menor espacio libre sus cadenas no tienen la capacidad de moverse como lo haría la parte que presenta transiciones γ . De nueva cuenta el aumento del NNMBA incrementó la T_g del PAA hasta 141°C. La estructura del PAA incrementó su grado de entrecruzamiento y tal como en el módulo de almacenamiento sus propiedades mecánicas también al presentar una mayor resistencia a volverse viscoelástico con la temperatura.

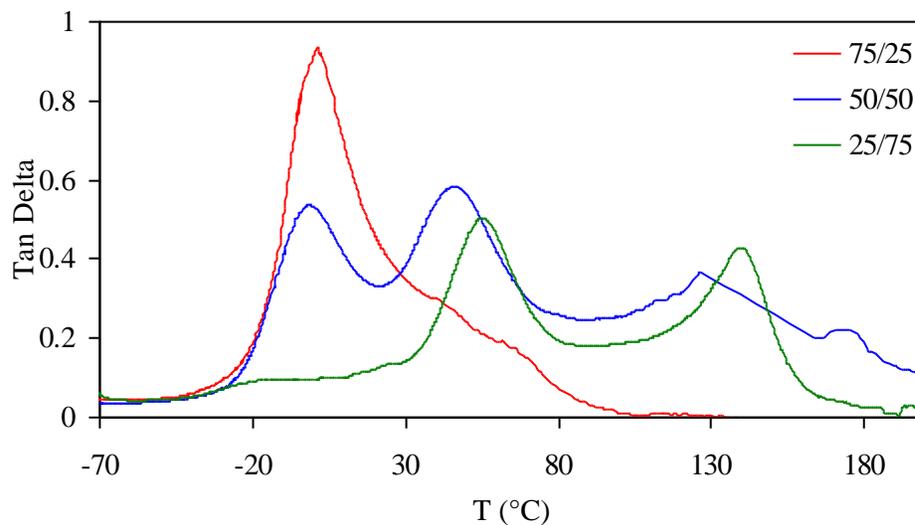


Figura 3.29. Tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% AC (2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidos por DMA

La última serie de experimentos que corresponde a las IPN's con 3% HEC, 2.5% ACVA y 2.5% NNMBA y el estudio de los módulos de almacenamiento aparece en la figura 3.30. El comportamiento de la relación 25/75 es claro, el grado de entrecruzamiento del PAA dejó menor espacio libre para el movimiento de la estructura de esta fase en la IPN mostrando una caída del módulo de almacenamiento en dos etapas para dos polímeros para esta relación. La relación 50/50 de PU/PAA mostró el valor más bajo para este análisis, esto fue originado por un mayor dominio de la fase PU en la IPN, lo cual se traduce en una reducción de la rigidez y por tanto el material se reblandece con una menor cantidad de flujo de calor y se comporta mayormente como un elastómero y este material no tiene buenas propiedades viscoelásticas para la absorción y disipación de la energía. De ahí que sea un material altamente entrecruzado como lo es el PU. En la relación 75/25, donde predomina el PU en la síntesis de esta IPN y se obtuvo un valor de módulo de almacenamiento intermedio se explica este desempeño como una mejor integración del PAA en el sistema que la registrada para la relación 50/50. La pérdida de las propiedades mecánicas inicia alrededor de -48°C temperatura que equivale a la T_g del PU, temperatura a la cual también se considera inicia la zona hulsosa, con lo que nuevamente se apoya la teoría de que el PU esta otorgando sus características viscoelásticas al sistema al encontrarse en mayor proporción.

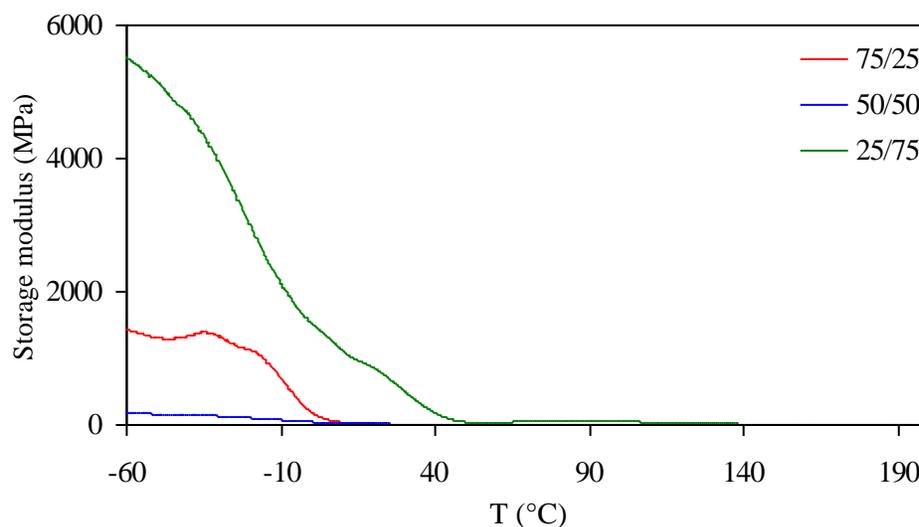


Figura 3.30. Módulos de almacenamiento de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidos por DMA

Al hablar de la $\tan \delta$ de la figura 3.31 para la relación 75/25, se detecta primeramente una relajación tipo γ a la temperatura de -48°C de las cadenas más cortas del PU que poseen mayor capacidad de movimiento a lo largo de la estructura principal de este polímero, después en el orden de 7°C se registró la T_g del PU correspondiente a las relajaciones de cadenas cortas. Al continuar con el calentamiento de la IPN fue encontrada la T_g del PAA a 43°C pero como un hombro o pico pequeño en la continuación del cociente de $\tan \delta$ del PU por ser el elemento dominante en este sistema y por su naturaleza entrecruzada. La aparición de una relajación a la temperatura de 0°C para la relación 50/50 se atribuye nuevamente a las cadenas más cortas del PU que se sitúan en la parte más exterior de la red principal y que requieren de una cantidad de energía menor para ser detectadas. La T_g del PU aumento de 7°C de la relación 75/25 anterior a 45°C para la correspondiente matriz del PU y con una amplitud media. Al llegar a la temperatura de 139°C fue encontrada la $\tan \delta$ del PAA representada con un pico de menor intensidad pero lo suficientemente definido.

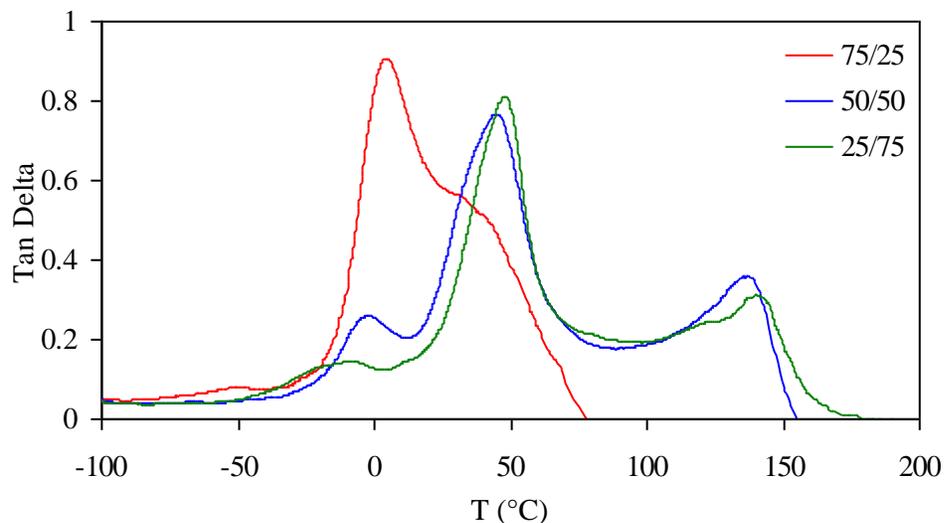


Figura 3.31. Tangente δ de IPN's a tres relaciones PU/PAA (75/25, 50/50, 25/75), 3% HEC (2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidos por DMA

La existencia de dos fases en la relación 25/75 es confirmada con una pequeña transición de cadenas cortas del PU a -10°C , mientras que la zona de la transición principal del PU se ubicó en la temperatura de 50°C con un pico bien marcado, conforme aumento la temperatura el

PAA cuya señal que se situó a 142°C. En las tres relaciones de esta serie de IPN's se determinó que el PU fue el elemento dominante gracias a su naturaleza amorfa que cubrió la fase del PU, pero permitió la detección de dos fases en cada IPN estudiada.

El resumen de las temperaturas de transición vítrea de las IPN's analizadas es mostrado en la tabla 3.4 para una comparación más clara para cada relación PU vs. PAA y relaciones de AC y HEC además de las relaciones de iniciador y agente de entrecruzamiento empleados en la síntesis. En esta misma tabla aparecen las T_g de las relajaciones γ del PU. Así mismo se puede realizar una comparación de los valores de los módulos de almacenamiento a tres temperaturas para cada una de las IPN's respecto a los porcentajes de PU/PAA con el iniciador y el agente entrecruzante en la tabla 3.5.

Tabla 3.4. Temperaturas de transición vítreas de IPN's ($\tan \delta$).

| IPN (AC) | PU | PAA | IPN (HEC) | PU | PAA |
|-------------------|------------|------------|-------------------|------------|------------|
| (2.5, 1.5) | T_g (°C) | T_g (°C) | (2.5, 1.5) | T_g (°C) | T_g (°C) |
| 75/25 | 3 | 103 | 75/25 | 5, 63 | 93 |
| 50/50 | 1, 48 | 126 | 50/50 | -4, 57 | 141 |
| 25/75 | -13, 48 | 145 | 25/75 | -11, 55 | 138 |
| (2.5, 2) | | | (2.5, 2) | | |
| 75/25 | 7 | 49 | 75/25 | 1, 57 | 114 |
| 50/50 | -3, 49 | 141 | 50/50 | 2, 43 | 136 |
| 25/75 | -17, 48 | 145 | 25/75 | -7, 47 | 141 |
| (2.5, 2.5) | | | (2.5, 2.5) | | |
| 75/25 | 3 | 66 | 75/25 | -48, 7 | 43 |
| 50/50 | 1, 49 | 126 | 50/50 | 0, 45 | 139 |
| 25/75 | -16, 58 | 141 | 25/75 | -10, 50 | 142 |

El comportamiento de los módulos de almacenamiento es mostrado a continuación en la tabla 3.5. Se tomaron los valores de módulo de almacenamiento en base a tres temperaturas (-50°C,

0°C, 100°C) para mostrar el efecto que tuvo esta variable sobre las IPN's. Mientras que a bajas temperaturas el sistema de PU/PAA mostraron rigidez, al incrementarse el calentamiento las estructuras de las IPN's tendieron a comportarse como redes tridimensionales, es decir, presentar un comportamiento viscoelástico con respecto al paso del tiempo bajo el efecto de la temperatura lo que proporciona información del desempeño de este material bajo condiciones específicas de operación del material estudiado.

Tabla 3.5. Resumen de módulos de almacenamiento de IPN's obtenidos por DMA.

| IPN (AC) | MPa -50°C | MPa 0°C | MPa 100°C | IPN (HEC) | MPa -50°C | MPa 0°C | MPa 100°C |
|-------------------|--------------|------------|--------------|-------------------|--------------|------------|--------------|
| (2.5, 1.5) | | | | (2.5, 1.5) | | | |
| 75/25 | 5028 | 103 | 1 | 75/25 | 3274 | 158 | 1 |
| 50/50 | 4652 | 1092 | 3 | 50/50 | 3045 | 485 | 9 |
| 25/75 | 4415 | 2051 | 79 | 25/75 | 2896 | 1461 | 51 |
| (2.5, 2) | | | | (2.5, 2) | | | |
| 75/25 | 575 | 191 | 3 | 75/25 | 1895 | 71 | 1 |
| 50/50 | 4411 | 663 | 20 | 50/50 | 3347 | 697 | 29 |
| 25/75 | 6312 | 2587 | 46 | 25/75 | 5573 | 2063 | 58 |
| (2.5, 2.5) | | | | (2.5, 2.5) | | | |
| 75/25 | 3103 | 77 | 3 | 75/25 | 1309 | 180 | 1 |
| 50/50 | 4862 | 366 | 3 | 50/50 | 162 | 45 | 2 |
| 25/75 | 5117 | 2337 | 77 | 25/75 | 5162 | 1509 | 49 |

Brovko y col., en 1998 utilizando estudios de DMA en IPN's de PU semi interpenetrados y reforzados con $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, pudieron confirmar que el efecto del aumento del grado de entrecruzamiento, así la variación de la proporción de un componente en las IPN's ejerce sobre la estabilidad térmica del sistema con la subsiguiente separación de fases como se ha visto en los resultados de las figuras de esta sección.

Las transiciones menores encontradas en las figuras anteriores para el análisis de la $\tan \delta$ son también apreciadas en el trabajo desarrollado por Calleja y col., en 1999, donde al estudiar el efecto de las relaciones sobre las propiedades de IPN's secuenciales de PU con redes de polímeros con heteroátomos observaron a detalle la presencia de pequeñas relajaciones conocidas como " β " y " γ " y que corresponden a transiciones débiles por grupos laterales y estiramiento/flexión, respectivamente y las transiciones principales pertenecen a la cadena principal del polímero y se conocen como " α ". Las transiciones β y γ aparecen a temperaturas inferiores a las de tipo α . Calleja y su grupo de investigadores encontraron en sus IPN's secuenciales tenían como característica común la presencia invariable las relajaciones de pequeños dominios rígidos propios del PU. Bartolotta y col., en 2002 y también Meseguer y col., y en 2001, observaron estas relajaciones en sus IPN's. Y finalmente concluir el efecto de dependencia de los módulos de almacenamiento de la temperatura tal como Pittman y col., en 2000 en estudios de propiedades mecánicas y viscoelásticas. Estas características son también un rasgo de las IPN's de PU/PAA sujetas a estudio dentro de este apartado.

Una conclusión interesante fue la encontrada por Vatalis y col., en 2000 mediante estudios térmicos (entre ellos DMA) aplicados a sistemas de IPN's termoplásticas a base de poliuretano cristalizables (CPU) y estireno/ácido acrílico (S/AA). Las T_g 's registradas por la $\tan \delta$ eran mayores con el contenido de AA, dando la explicación de que para este sistema multifase el comportamiento viscoelástico era el producto de un tipo de microsegregación del AA por enlaces de -H entre los grupos carbonilo del AA y los grupos éster de los segmentos flexibles del CPU. Referencia que se asemeja al tipo de constituyentes de PU/PAA para estas IPN's.

Ramis y col., en 2001, durante un estudio térmico de IPN's de poliuretano/poliéster insaturado pudieron observar al igual que en este sistema PU/PAA como al aumentar el PU en las IPN's la rigidez de los materiales disminuía. Además de que el módulo de almacenamiento no mostraba una drástica caída en dos etapas, lo cual hacía referencia a la existencia de dos fases afectando así el módulo elástico de cada IPN sujeta a estudio. En resumen el comportamiento observado fue el de la variación del módulo elástico y la densidad de entrecruzamiento como

función directa de las proporciones usadas de cada polímero durante la síntesis de las redes interpenetradas. Por lo que se confirman claramente los dominios de cada componente atribuidos a la separación de los entrecruzamientos del PU y el PAA.

Los resultados del módulo de almacenamiento mostraron una dependencia de la temperatura. En general cuando el porcentaje de PAA era igual o mayor al 50%, los módulos de almacenamiento se veían incrementados, adicionalmente algunos de ellos mostraron dos pendientes, una a temperaturas bajo cero y otra pendiente a temperaturas cercanas a 40°C. También los resultados de la $\tan \delta$ indicaron dos transiciones principales para cada componente individual de los materiales sometidos a caracterización y la altura y forma de los picos de sus tangentes proporcionaron información del grado de libertad y acomodo de las cadenas de los polímeros. Estos análisis tuvieron cierta concordancia con los obtenidos por Lu y col., en 2003 cuando al estudiar IPN's encontraron comportamientos similares concluyendo la obtención de dos polímeros en un mismo material sin existir interacciones entre los enlaces de los polímeros.

3.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Con esta técnica se realizó la determinación de la estructura, basado en la identificación de los grupos funcionales de los componentes, al establecer la presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales característicos de los materiales analizados por sus vibraciones moleculares.

En la figura 3.32 se observa el espectro del PU tomado como estándar, en el cual, se observa que la absorción del grupo isocianato a 2270 cm^{-1} ha desaparecido. Mientras que aparece alrededor de 3340 cm^{-1} la señal del grupo -NH propio de los grupos uretano, para los grupos -CH_2 a 2925 cm^{-1} y para los grupos -CH_3 a 2852 cm^{-1} , ambos de la cadena principal del PU, a 1725 cm^{-1} del grupo CO-NH y a 1528 cm^{-1} de C-C aromático. El estándar del PAA se muestra en la figura 3.33 la señal del grupo metileno aparece a 2911 cm^{-1} y la banda a 3500 cm^{-1} corresponde al grupo -OH libre, a 1697 cm^{-1} la tensión del grupo C=O .

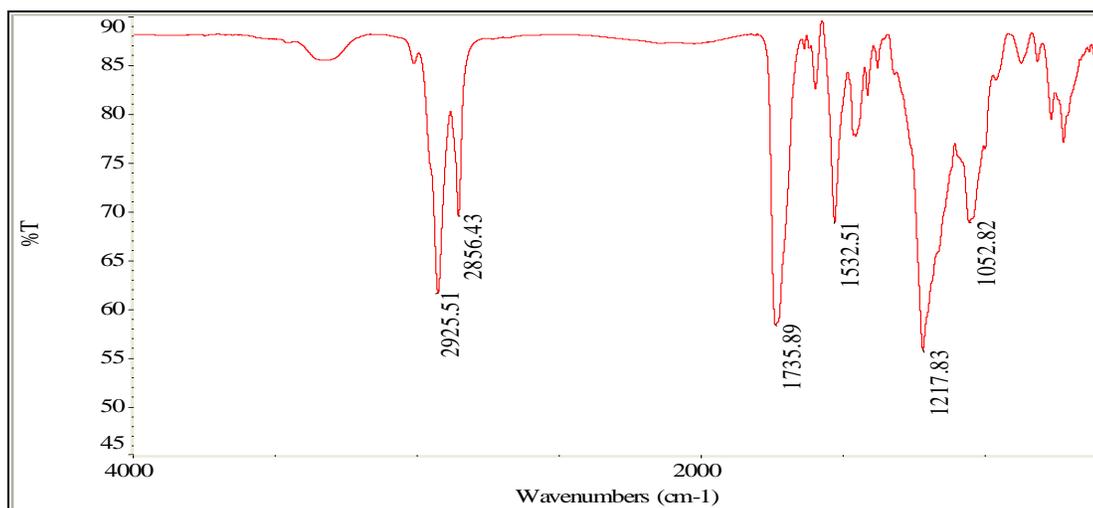


Figura 3.32. Espectro de infrarrojo de PU estándar

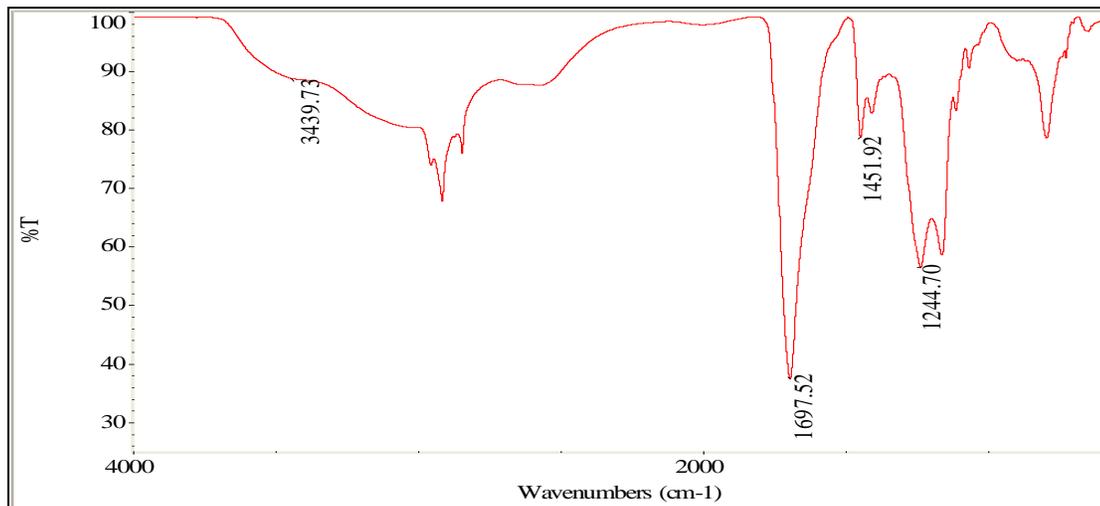


Figura 3.33. Espectro de infrarrojo del PAA estándar

Para la figura 3.34 a 1728 cm^{-1} se detectó la señal característica para el AC. En el espectro de la figura 3.35, fue encontrado para la HEC el pico característico a 1053 cm^{-1} . Como se muestra en estas figuras aparecen las señales características de los grupos -NH a $3357 - 3347\text{ cm}^{-1}$, -CH_2 a $2926 - 2907\text{ cm}^{-1}$, -CH_3 a $2851 - 2841\text{ cm}^{-1}$ y C=O a $1725 - 1701\text{ cm}^{-1}$ (sobreposición con la señal del AC).

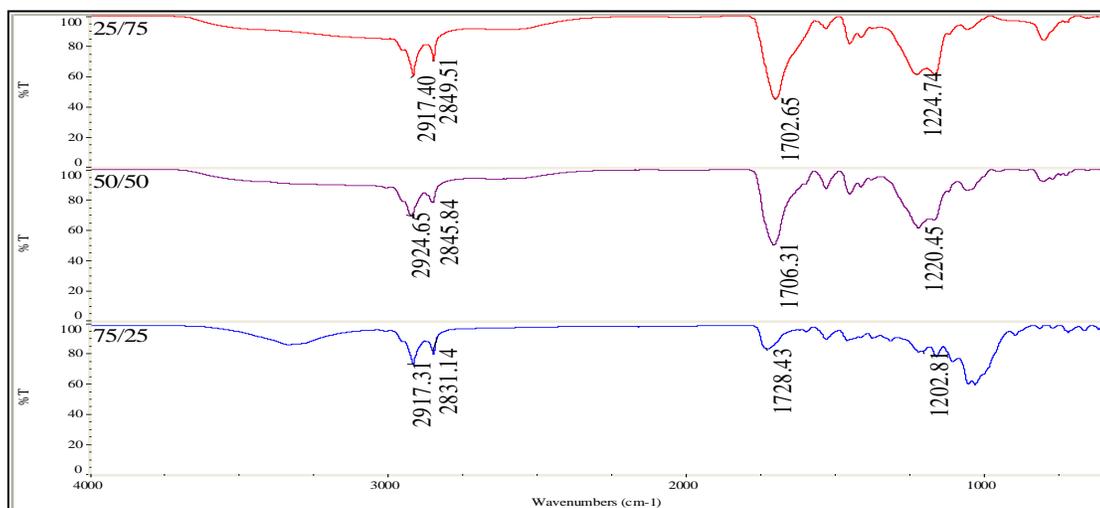


Figura 3.34. Espectro de infrarrojo de IPN's - 1% AC (2% ACVA, 1.5% NNMBA)

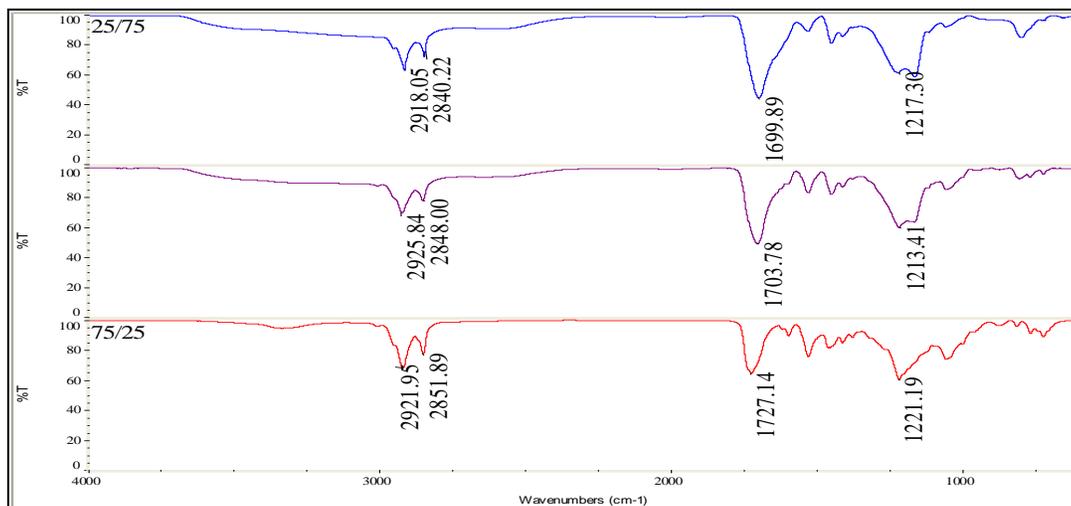


Figura 3.35. Espectro de infrarrojo de IPN's - 1% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA)

Se detectó la presencia de todos los grupos funcionales involucrados en la síntesis de las IPN's y la ausencia del grupo -NCO a 2270 cm^{-1} . La variación de la intensidad de la banda del grupo carbonilo del PU y también los cambios de intensidad de los picos de los derivados de celulosa respecto al PU fueron observados en cada relación de las IPN's analizadas.

En las figuras 3.36 y 3.37 conteniendo 3% de derivados de celulosa y 3% AC 2% ACVA, 1.5% NNMBA se presentó el mismo comportamiento que en las figuras anteriores. Los grupos -CH_2 y -CH_3 y C=O fueron influenciados por las relaciones del PU en las IPN's. El PAA no mostró evidencia de monómero residual por lo cual se consideró se llevó al cabo su polimerización y entrecruzamiento. Mientras que los grupos carbonilo libres pudieron presentar sobreposición con respecto a los del PU.

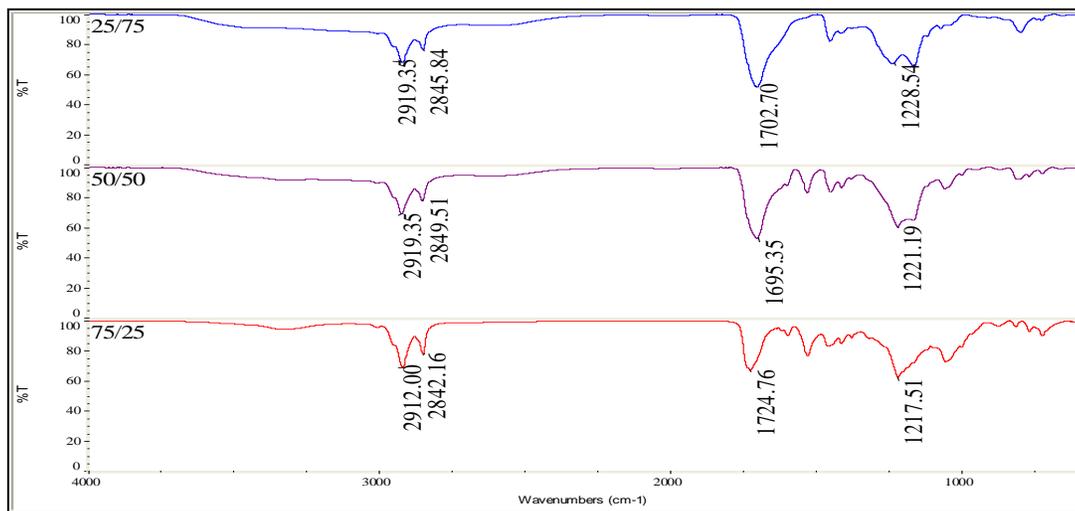


Figura 3.36. Espectro de infrarrojo de IPN's - 3% AC (2% ACVA, 1.5% NNMBA)

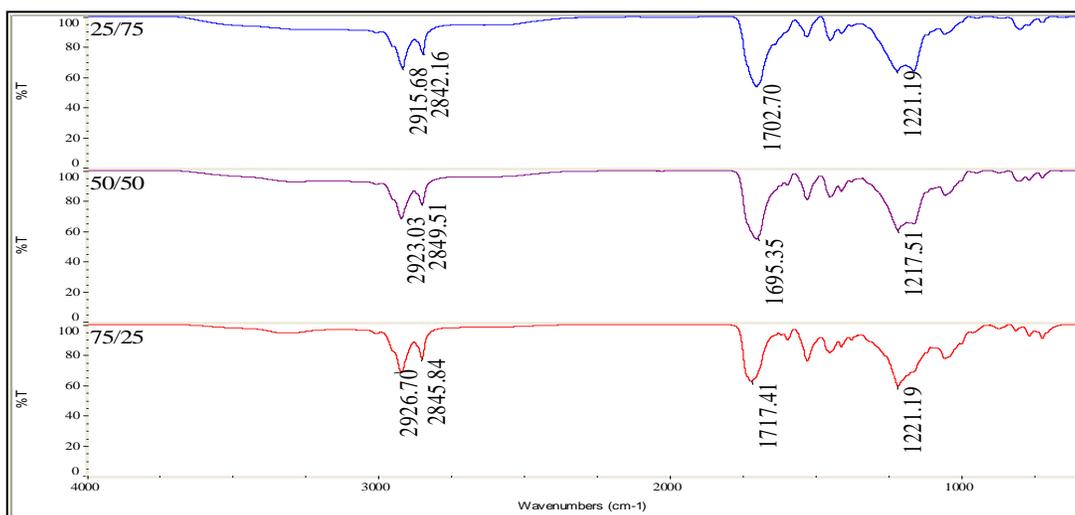


Figura 3.37. Espectro de infrarrojo de IPN's - 3% HEC (2% ACVA, 1.5% NNMBA)

En un último comparativo de las figuras 3.38 y 3.39 con 3 de derivados de celulosa y 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA. No se aprecian mayores cambios que en los espectros de infrarrojo de las figuras anteriores. Y de nueva cuenta se confirma la desaparición de las bandas correspondientes a los monómeros de las IPN's.

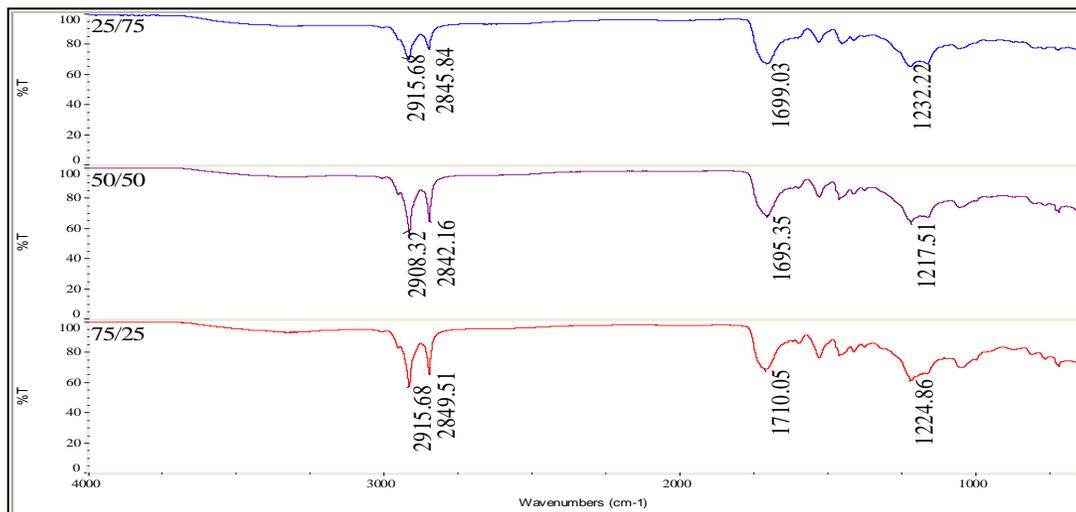


Figura 3.38. Espectro de infrarrojo de IPN's - 3% AC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA)

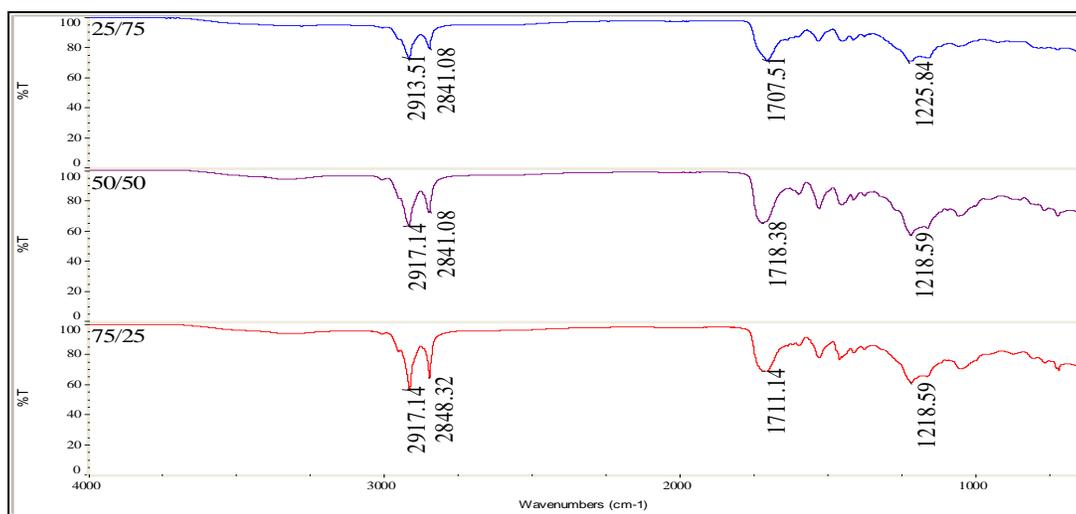


Figura 3.39. Espectro de infrarrojo de IPN's - 3% HEC (2.5% ACVA, 1.5% NNMBA)

Existe una concordancia entre los resultados del sistema de IPN's de Lu y col., en 2003, así como Athawale y Kolekar en 1998 y durante la presente investigación para la formación de la fase del PU con derivados de celulosa. Los espectros de FTIR pueden arrojar buena información sobre el tipo de enlaces de los sistemas de polímeros. Gracias a los distintos grados de enlaces del grupo carbonilo el espectro de la amida I consiste de tres características

en su espectro que fueron localizados a $1699 - 1706 \text{ cm}^{-1}$ (hidrógeno-grupos carbonilo ordenados), $1714 - 1719 \text{ cm}^{-1}$ (hidrógeno-grupos carbonilo no ordenados) y $1730 - 1735 \text{ cm}^{-1}$ (grupos carbonilo libres), respectivamente. Y para este análisis los resultados fueron $1709 - 1711 \text{ cm}^{-1}$, $1726 - 1728 \text{ cm}^{-1}$ y $1736 - 1738 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, para las tres relaciones de IPN's de PU/PAA. Donde de igual manera resultó en algunos casos realizar la lectura con la adición de los DC, los que pudieron tener según los porcentajes utilizados para su síntesis mayor o menor facilidad para formar parte de la red del PU como fuente adicional de grupos -OH.

El consumo del grupo -NCO reflejado en la banda de absorción alrededor de 2270 cm^{-1} como evidencia de la formación del PU con el poliol fue uno de los resultados que Fainleib y col., en 2002 y Tang y col., en 2003 pudieron determinar. Al rastrear el consumo del grupo -NCO a diferentes tiempos hasta el curado final. Situación repetida para el aceite de ricino a 3318 cm^{-1} y el 2,4-TDI a 2270 cm^{-1} para el sistema PU/PAA. Resolviendo que mientras al realizarse la reacción de los grupos -OH del poliol con el isocianato la reacción se realiza de forma rápida al inicio de la reacción por la gran disponibilidad de -OH's en el sistema reaccionante, aunque al final de la reacción ésta se realiza más lentamente, de manera que el PU puede formar una fase continua para el sistema.

Redes interpenetradas semejantes a las de PU/PAA con PU a base de aceite de ricino fueron también sintetizadas y caracterizadas por Xie y Guo en 2002. Pudiendo comprobar la obtención de IPN's conteniendo PU cuando los espectros de FTIR mostraron ausencia de las bandas de absorción de grupos -OH y -NCO para formar el grupo uretano CO-NH a 1530 cm^{-1} . Además de la aparición de otras especies como -CH₂ y -CH₃ a 2930 y 2890 cm^{-1} , respectivamente, de la cadena principal del PU.

Chiu y col., en 2000 sintetizaron y caracterizaron un sistema de hidrogeles de ácido acrílico y dextran donde los resultados por infrarrojo fueron en base a la presencia de los grupos carbonilo del dextran a 1720 cm^{-1} y más importante desde el punto de vista de este trabajo, la incorporación del ácido acrílico fue confirmada por la aparición de un pico a 1732 cm^{-1} del

grupo carbonilo de éste componente, aunque queda sobrepuesta la señal de los grupos carbonilo de los grupos uretano, y del AC en el caso de IPN's con este derivado de celulosa.

En base a los resultados mostrados por los espectros, se puede decir que existe una interacción entre los grupos funcionales de los monómeros, el $-NCO$ del 2,4 TDI y el $-OH$ del poliol (aceite de ricino) además de los grupos $-OH$ de los derivados de celulosa para formar el grupo uretano. Así como la disminución de la señal del grupo $-OH$ que indica la reacción del ácido acrílico para polimerizar y entrecruzarse. Lo cual en resumen, conduce a la formación de sistemas de IPN's de poliuretano/derivados de celulosa/poliácido acrílico.

3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La morfología de las dos fases ya anteriormente registrada por otras técnicas de caracterización fue analizada mediante SEM. Se analizaron dos series de IPN's con dos derivados de celulosa cada una y se variaron las concentraciones de ACVA y NNMBA.

En la figura 3.40 las tres relaciones (75/25, 50/50, 25/75) con 3% AC, 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA son ilustradas para su estudio. La micrografía 3.40a presenta una un corte que pareciera fracturas o cortes imperfectos, también llamados “líneas de playa (beach lines)”, los cuales fueron originados al realizar el corte transversal del material, el cual es altamente amorfo o elastómero y presenta una memoria del proceso de corte al que fue sometido (Hsieh y col., 2001).

No se observó una marcada separación de fases. En la micrografía 3.40b la aparición de una estructura rugosa se debió al incremento del PAA y su entrecruzamiento en la IPN tal cual sucedió en estudios como el DMA. El PAA se dispersó más homogéneamente en el sistema de manera que el material se volvió áspero en apariencia. Para 3.40c el aumento del PAA incremento la rugosidad del material, se puede apreciar una superficie homogénea en donde el PU esta inmerso en la fase del PAA, comportamiento esperado por la presencia de éste en un 75%, así como a su naturaleza entrecruzada.

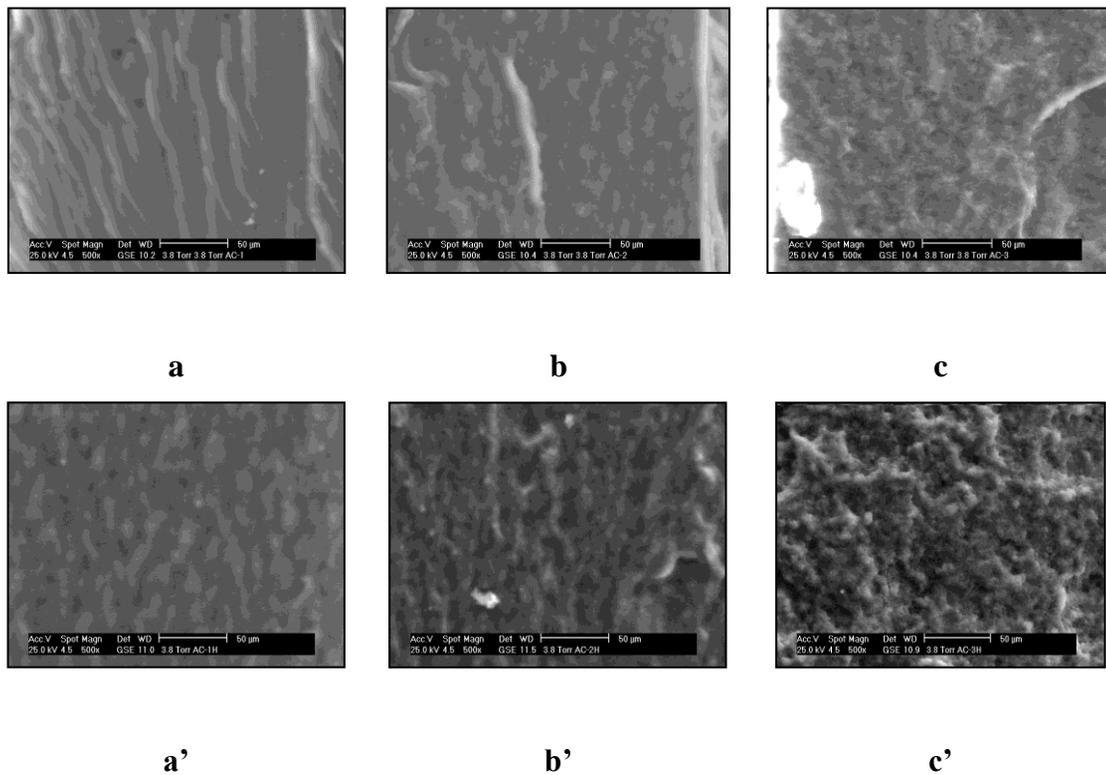


Figura 3.40. Imágenes de IPN de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75; y muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% AC, 2.5% ACVA y 1.5% NNMBA)

Cuando los materiales fueron hinchados con agua el aspecto de las IPN's cambio y los resultados se muestran para la relación 75/25 en 3.40a', las fracturas aparentes del material tomaron un aspecto más uniforme debido al agua absorbida por la fase del PAA que ocupó los espacios libres entre los dos polímeros hinchando así el sistema de esta IPN. Tal como sucedió en la IPN seca (micrografía 3.40b), al aumentar la relación del PAA en la IPN (3.40b'), el aumento en el volumen de agua absorbida mostró también uniformidad en su estructura como en 3.40a', las zonas oscuras son debidas al agua retenida y las zonas blancas corresponden al PU hidrofóbico. En la micrografía 3.40c' la dispersión de las dos fases de la IPN se vio incrementada con la absorción del agua en el sistema.

Pudo observarse también como el entramado del PAA estaba presente por la expansión de las cadenas éste polímero. Los espacios ocupados por el agua se observan en color negro, mientras en blanco la fase del PU fue observada claramente.

La relación 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA con 3% AC fue analizada en la figura 3.41. La figura 3.41a mostró una marcada separación de fase y la rugosidad del material indica la incompatibilidad de los dos polímeros que conforman este sistema. Cuando la relación de PAA fue incrementada en 3.41b, la imagen mostró una disminución de la rugosidad originada por un equilibrio en las proporciones de los dos polímeros, sin embargo la separación de fases estaba presente. En 3.41c, donde el PAA dominaba el sistema al estar en un 75%, la morfología presentó una incompatibilidad entre el PAA y el PU al observarse una discontinuidad de fases propiciada mayormente por el PAA.

Cuando se realizó el análisis de este conjunto de materiales en estado hinchado para 3.41a' se encontraron capas gruesas del PU en la superficie que al albergar en su matriz al PAA esté originó una serie de capas al absorber el agua en que fue inmersa la IPN.

La morfología de la figura 3.41b' es altamente irregular esta relación 50/50 da lugar a una gran rugosidad y el tamaño de los dominios del PAA se ven incrementados, creando una estructura muy heterogénea con marcas o entramados que probablemente son dejados por la fase rica en PU y que tienden a separarse por el hinchamiento del PAA.

La aparición de pequeños dominios, secciones blancas en la superficie (3.41c' indican que el PU se aloja en la fase del PAA y tienden a repeler el agua atrapada en la fase hidrofílica, presentándose también una discontinuidad de fase en menor escala en toda la IPN. Gracias a este comportamiento se confirmó la presencia de un material con dos componentes interpenetrados y no mezclados de forma homogénea.

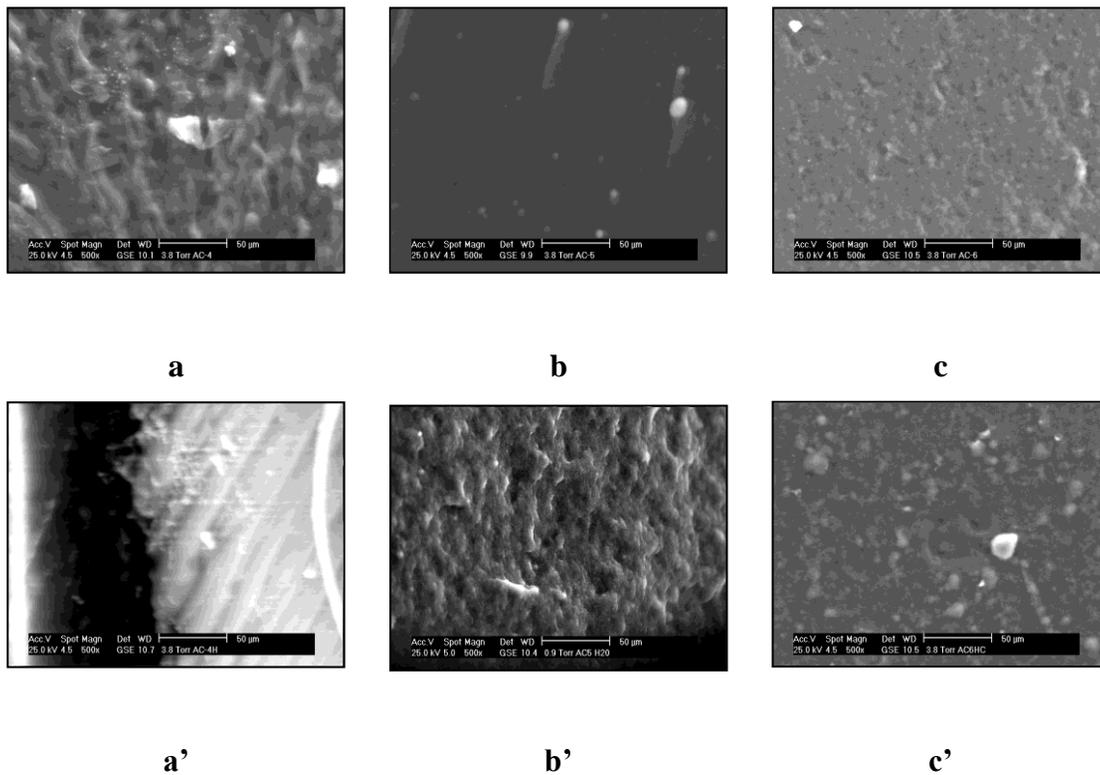


Figura 3.41. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% AC, 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA)

La siguiente serie de micrografías (figura 3.42) muestra IPN's con 1% AC, 3% ACVA y 2.5% NNMBA. Para la primera micrografía (3.42a) la superficie aparece lisa y con la presencia de algunos relieves propios del corte para el estudio de la muestra, esto es debido a la influencia del PU. En 3.42b, al aumentar la presencia del PAA la rugosidad de la superficie se hace presente al intepenetrarse el PU y el PAA, por lo tanto se tiene una discontinuidad de fase en este material. En la última relación (3.42c), con mayor proporción de PAA, se observa un entramado en la superficie que presenta mayor aspereza que la figura 3.42b. A pesar de la incompatibilidad de los monómeros se observa como ambos coexisten en cada una de las IPN's estudiadas.

Al hidratar esta serie de muestras, micrografías 3.42a' – 3.42c', se aprecia que las capas originadas por los cortes para realizar la observación de la muestra 3.42a' se volvieron mas

pronunciados, sin embargo, sigue existiendo una superficie homogénea debido a la naturaleza de la fase del PU. Las marcas del entretelado de la muestra en la micrografía 3.42b' también incrementaron sus dimensiones y permiten ver con suficiente claridad la presencia de dos fases, siendo la fase del PAA la que retiene el agua de la muestra y provoca las tonalidades oscuras a este material en estudio. La IPN 3.42c' con un 75% PAA aparece como un material más homogéneo, aunque presenta cierta separación de fase por las irregularidades de su superficie, misma que denota un dominio de la fase del PAA hinchado.

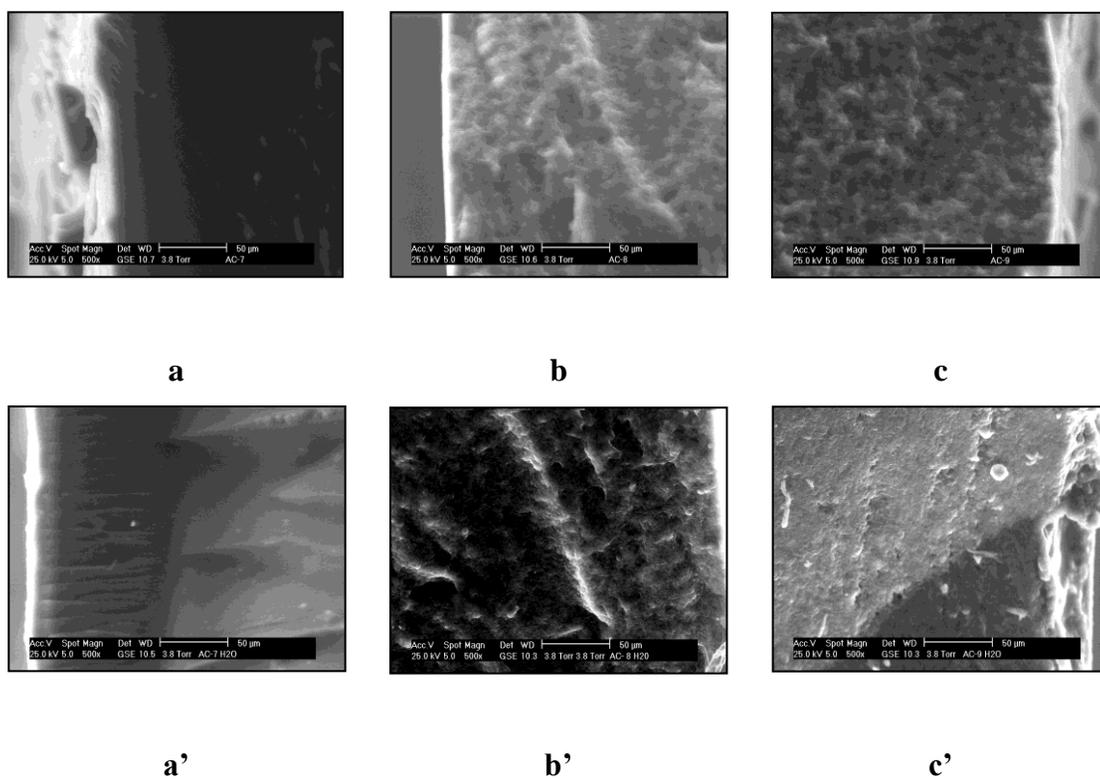


Figura 3.42. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (1% AC, 3% ACVA, 2.5%)

Las IPN's de la figura 3.43 con un contenido de 3% AC y sintetizadas con 3% ACVA y 2.5% NNMBA mostraron para la IPN 4.43a un aspecto regular y con marcas producidas durante el proceso de corte, esto como resultado de la naturaleza elastomérica del PU. En 3.43b, el material presentó una morfología irregular y en capas muy marcadas debidas a la

interpenetración del PU y el PAA al estar en una proporción de 50% cada uno, es decir, la presencia de una separación de fases en este material. La micrografía 3.43c reveló un material con gran aspereza en su estructura causada por el aumento del PAA, lo cual propicio que el PU creciera dentro de la matriz del PAA formando una separación de fases en esta IPN.

La apariencia de la IPN mostrada en la figura 3.43a' hinchada con agua no pareció cambiar mucho respecto a la misma muestra seca, ya que su morfología fue muy similar a pesar de haber sido hidratada. Debido a que el PU es un polímero hidrofóbico es que se le puede atribuir haber tenido este comportamiento.

La micrografía 3.43b' correspondiente a la relación 50/50 se caracteriza por una superficie irregular y de dominios o estructuras de tamaño semejante a la 3.43b, aún por el estado hinchado del PAA que está contenido por la fase del PU en esta IPN. La incompatibilidad es demostrada por las estructuras dispersas y continuas dependientes de la proporción de los polímeros que conforman el sistema.

La morfología resultante de la inmersión de la muestra en la figura 3.43c' dejó ver que el material presenta una separación de fases identificada por una especie de tejido entre los componentes del material. Las secciones oscuras se deben a los espacios ocupados por el agua presente en la fase del PAA altamente hidrofílica.

En ambos casos, la identificación de una variación en la continuidad de fase de estos materiales hizo posible la determinación de dos componentes presentes en cada material estudiado.

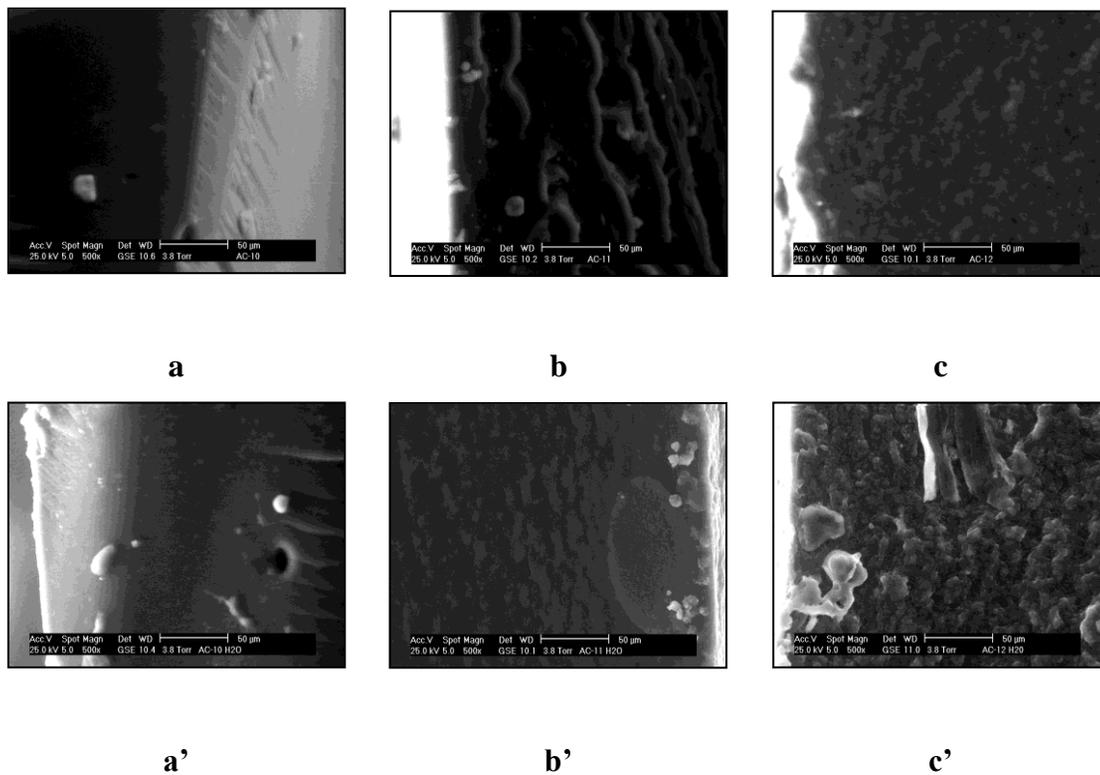


Figura 3.43. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% AC, 3% ACVA, 2.5% NNMBA)

Siguiendo con las mismas relaciones, pero al cambiar el derivado de celulosa de AC a HEC se obtuvieron los resultados presentados en la figura 3.44. En la micrografía 3.44a la estructura del material se observó más lisa o en capas, lo que indica una estructura más homogénea, esto se debe a la fase elastomérica del PU que al estar en mayor proporción predominan sus características. La relación 50/50 presentada en la micrografía 3.44b desplegó una superficie rugosa o irregular sugiriendo la existencia de una dispersión mayor del PAA en el sistema en comparación a la observada en 3.44a donde a nivel microscópico no se aprecia un dominio de ninguno de los polímeros que conforma el sistema. Hay una clara heterogeneidad en la micrografía 3.44c con pequeños dominios del PU que originaron pequeñas perforaciones o entramados en la IPN cuando el PAA estuvo en mayor proporción; a pesar de esta incompatibilidad se comprueba que si pueden ser obtenidas buenas dispersiones del PU en el PAA (Hsieh y col., 1999).

Después de hinchar esta serie de IPN's se procedió a estudiar su morfología, los resultados para la micrografía 3.44a' revelaron un despliegue mayor de las marcas de corte para esta primer relación donde el PU es el polímero en mayor proporción y las áreas oscuras se deben a la HEC presente. La HEC es un derivado de celulosa hidrofílico y confirió en cierto grado esta capacidad al PU de esta IPN, la discontinuidad de fases se presentó en la micrografía 3.44b' por el aumento del PAA y la absorción de agua. Finalmente en la micrografía 3.44c' la irregularidad de la muestra hizo posible la identificación de dos fases y la presencia del agua retenida en la estructura del PAA gracias a su hidrofiliidad y a la de la HEC. La interpenetración del PU y el PAA son claros al mostrar irregularidades en las micrografías de las muestras secas e hidratadas.

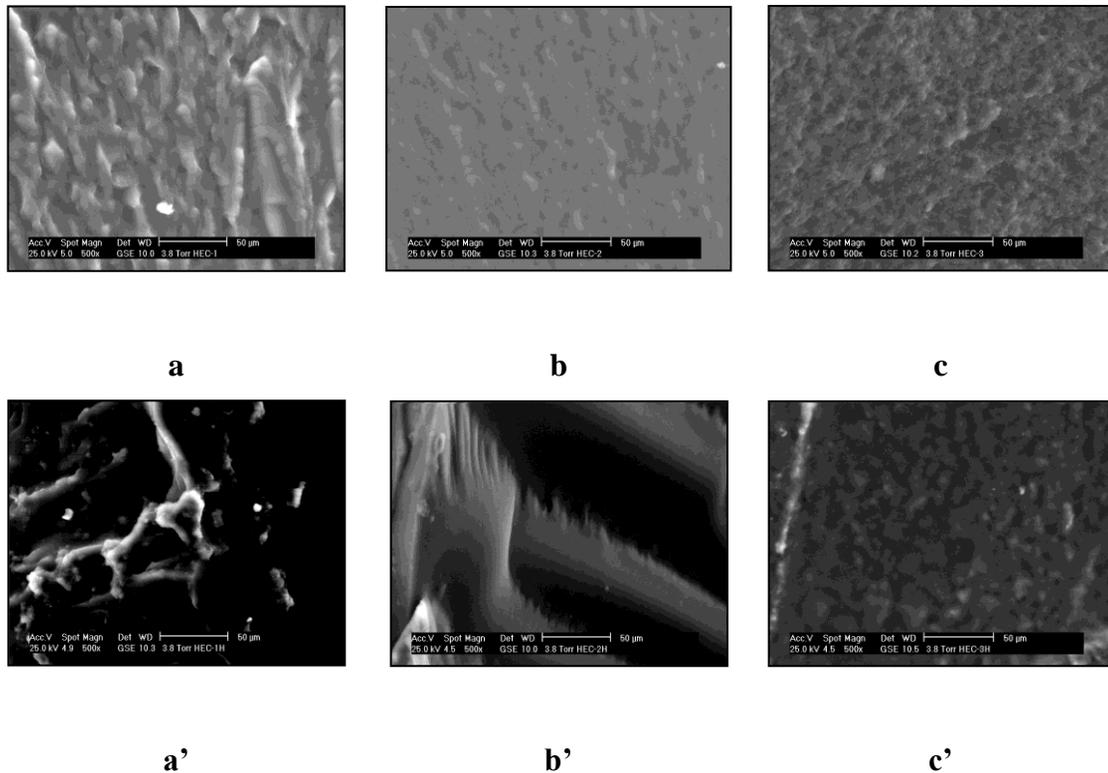


Figura 3.44. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% HEC, 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA)

El comparativo de la figura 3.45 corresponde a una serie de IPN's con 3% HEC, 2.5% ACVA, 2.5 % NNMBA. Al igual que en la figura 3.44a, la separación de fases es muy marcada para la micrografía 3.45a. Los dominios en tonalidad mas clara pertenecen a la fase del PAA dispersos en el PU en color mas oscuro, donde la HEC esta asociada a éste polímero al estar presente en 3% con respecto al PU. La separación de fases es sugerida por la rugosidad del material, aunado a la morfología de capas de 3.45b también confirmó la existencia de dos componentes en esta IPN. Un acomodo mas disperso del PU en la morfología de la figura 3.45c confirmó el dominio del PAA en esta IPN, y por tanto, la presencia de dos fases.

Una superficie mas tersa que la observada en la figura 3.45, es el resultado mostrado en la figura 3.45a', debido a la absorción del agua por el PAA, la morfología pareció ser menos heterogénea al ser inundados los espacios libres en el material por el agua.

Una estructura muy reticulada se presenta en la micrografía 3.45b'. La dispersión de los dos polímeros es muy clara, al haber sido sumergida la muestra en agua se provoco que la fase del PAA incrementara su volumen al ionizarse con está, aunada a cierta acción compatibilizante del PU y el PAA por estar estos en un 50% cada uno en el sistema.

Un claro ejemplo de la separación de fases debida a la incompatibilidad de los componentes de la IPN se ilustra en 3.45c', en esta figura aparece una serie de tramas que revelan el acomodo del PU entre el PAA presente mayoritariamente en este material y el agua que éste ha atrapado en su estructura entrecruzada. En comparación con el presentado en la figura 3.45c en donde apareció una superficie con irregularidades muy finas ahora estas mismas se ven incrementadas por la retención del agua.

El PAA es el polímero responsable de mostrar la separación de fases en las superficies estudiadas, ya que al aumentar la relación de éste se aprecian las variaciones de la morfología.

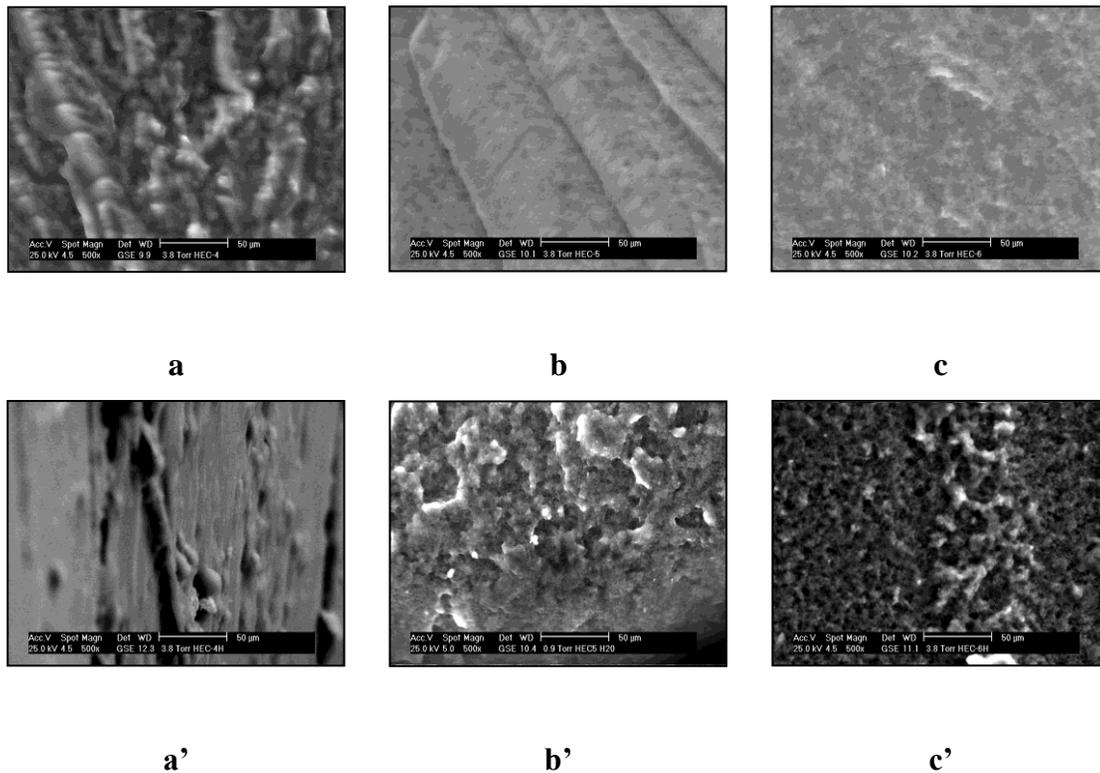


Figura 3.45. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% HEC, 2.5% ACVA, 2.5 % NNMBA)

Las imágenes de IPN's secas son mostradas en la figura 3.46. Los pequeños dominios en blanco de la micrografía 3.46a pertenecen al PAA muy bien disperso en el PAA en presencia 75%. A esta escala la morfología no muestra ser muy heterogénea al estar dominando la fase elastomérica esta IPN. La buena dispersión causada por una relación de polímeros de 50/50 hace de la imagen mostrada en 3.46b una morfología con miscibilidad casi imperceptible. Este comportamiento se debe al incremento de la viscosidad y densidad de entrecruzamiento de ambas fases más lenta, permitiendo un mejor arreglo de las cadenas de los componentes.

En la última relación en estado seco la micrografía tiene también una apariencia poco heterogénea por el dominio del PAA que sirve de matriz para el PU.

El hidratar las muestras para su análisis revelo en 3.46a' como el PAA absorbe y retiene las moléculas de agua en su estructura en pequeños nódulos blancos que parecen emerger de la superficie lisa del PU, dándole a esta morfología una cierta irregularidad.

En el caso de la relación con 50% PAA se aprecia más claramente una separación de fases distinguidas por pequeñas capas que sobresalen de la superficie; estas capas sobresalientes pertenecen al PU que quedo disperso en el PAA y que tiende a repeler las moléculas de agua en su entorno.

Tal como sucedió en la micrografía 3.46b', la imagen 3.46c' presenta una serie de irregularidades en su estructura definidas por la incompatibilidad del PU sostenida por el PAA que fue ionizado.

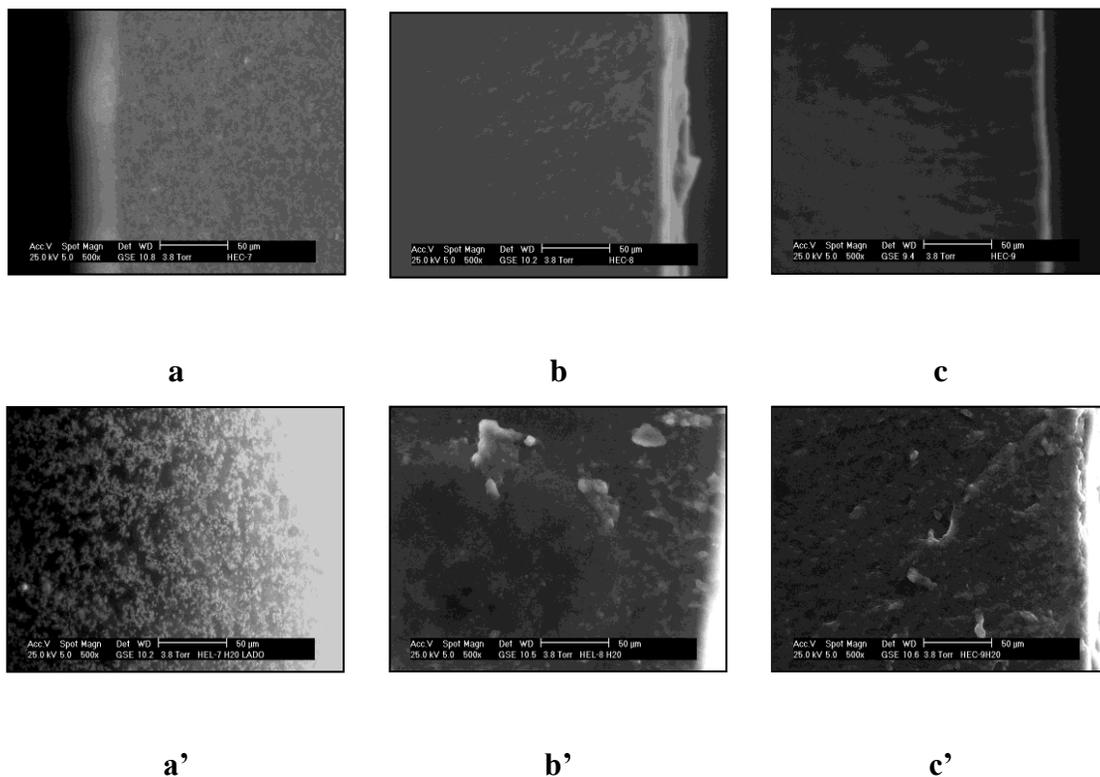


Figura 3.46. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (1% HEC, 3% ACVA, 2.5% NNMBA)

La serie de IPN's con 3% HEC, 3% ACVA, 2.5% NNMBA de la figura 3.47, en primer término la relación con 75% de PU en la micrografía 3.47a, muestras imperfecciones en la superficie debidas a los cortes realizados para el estudio, a pesar de esto la morfología aparece muy homogénea debido al efecto de preponderancia del PU por lo que no se puede apreciar la inmiscibilidad del PAA con claridad. Tal como sucedió en la figura 3.46a', las diferencias en la continuidad de fase son claras para la relación con 50% de cada polímero en la micrografía 3.47b al aparecer el PAA segregado en nódulos claros entre la parte oscura que corresponde al PU. Sin embargo, no se determinó una superficie sin grandes imperfecciones. La micrografía 3.47c se caracteriza por la presencia de poros en el material, estos poros podrían estar interconectados debido a la formación del PU con un 3% HEC, donde al aumentar la viscosidad por la polimerización y entrecruzamiento del PAA da origen a la discontinuidad de fase.

Después de hidratar estas IPN's los resultados son presentados en la micrografía 3.47a', donde se revela la presencia de la fase PAA sobresaliendo de la parte amorfa del PU. El PAA al ser hinchado mostró ser expulsado por la parte hidrofóbica del PU, indicando de esta manera la inmiscibilidad de ambas partes.

En la relación 50/50 de la figura 3.47b' la morfología resultó ser porosa como resultado de la expansión de los espacios libres entre los polímeros por la retención de las moléculas de agua por el PAA, con lo que se confirma nuevamente la presencia de los dos polímeros en un mismo material.

El incremento en el tamaño de los poros así como el de las paredes que los conforman fue el resultado de la absorción de agua de la micrografía de la figura 3.47c'. Sin embargo, dada la presencia dispersa del PU en este material los porcentajes de absorción resultan limitados como se demostró en el apartado de pruebas de hinchamiento (3.1).

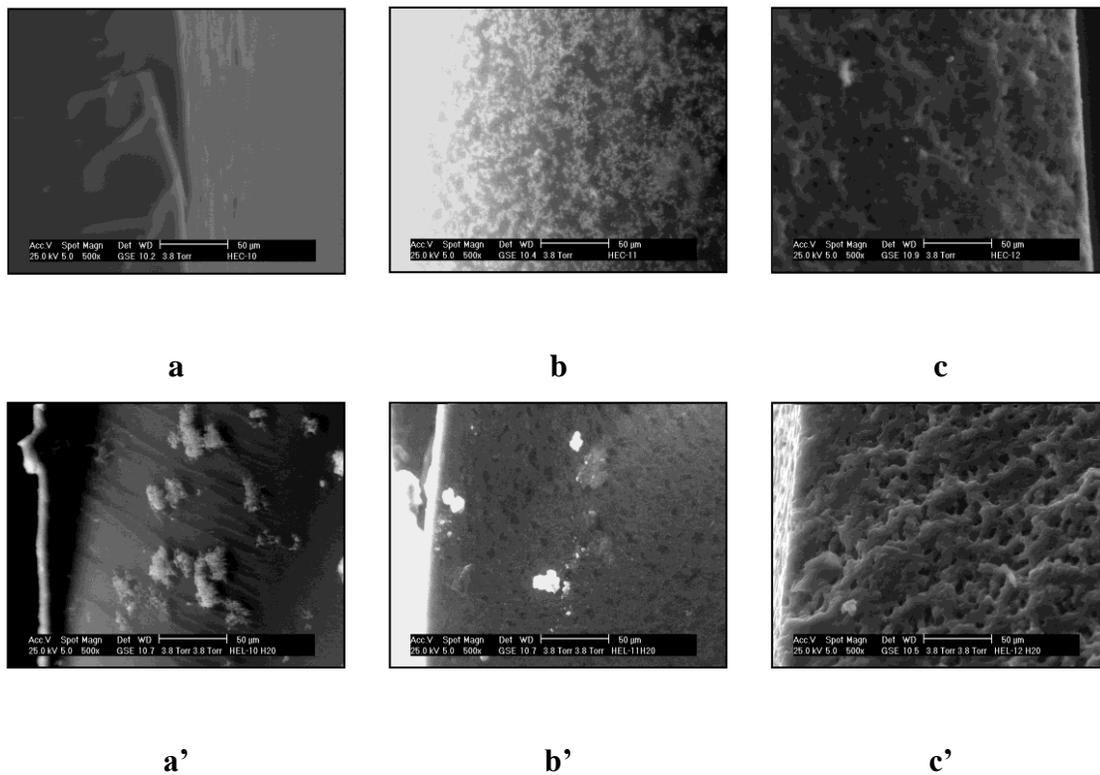


Figura 3.47. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, muestras hinchadas a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (3% HEC, 3% ACVA, 2.5% NNMBA)

Uno de los primeros estudios de IPN's con PU con aceite de ricino en su formulación y un derivado de celulosa fue el desarrollado por Natchimuthu y col., en 1990. Ellos emplearon nitrato de celulosa para modificar el PU e interpenetrarlo con poli(cloruro de vinilo – acetato de vinilo) (PVC-VAc). El uso del copolímero PVC-VAc permitió mejorar la compatibilidad y regular la morfología permitiendo observar una superficie homogénea en donde las fases de los polímeros se encontraban dispersos uno en el otro. El empleo de tolueno diisocianato (TDI) como isocianato y hexametileno diisocianato (HMDI) le dio cierto brillo y flexibilidad a las IPN's. Este tipo de estudios y los avances con SEM, establecieron antecedentes para las IPN's de PU/PAA, orientando los resultados obtenidos con estos sistemas.

La presencia de dos fases interpenetradas en IPN's completas fue presenciada en las IPN's de poliácido acrílico/gelatina de Burugapalli y col. en 2001. Sus muestras fueron reveladas

mediante el uso de agua caliente para elevar el nivel del entramado de la superficie y observar su morfología mediante SEM. Una serie de pequeños grabados aparecieron luego de la aplicación de agua caliente. La semejanza de sus resultados concuerda con la morfología de las IPN's de PU/PAA siendo mayormente apreciada la separación de fases en las muestras hidratadas donde para su estudio posterior fueron tratadas con nitrógeno líquido para apreciar la morfología interna de los materiales.

El equipo de trabajo de Siddaramaiah y col. en 2003, también realizó estudios de SEM a IPN's. Las IPN's de PU de aceite de ricino y polimetilmetacrilato (PMMA) y refuerzo de polianilina (PAni) tuvieron semejanza en su morfología que sustenta la presencia de dos polímeros interpenetrados como los de este trabajo. Fue claro el resultado de la obtención de dos fases, donde el PU se formó primero y dio soporte a la red de PMMA. Este mismo comportamiento fue obtenido en el presente estudio debido a la rapidez de la polimerización del PU de aceite de ricino y los dominios que se presentaron en las micrografías con relaciones 75/25 muestran la presencia de una superficie un tanto lisa, característica de estas IPN's, lo que indicó una morfología homogénea. Al cambiar a la relación 50/50, el tamaño de los dominios del PAA se hicieron más evidentes y la superficie se tornó irregular. Hubo una clara heterogeneidad de morfología con una serie de pequeñas marcas dejadas por la fase dispersa del PU en las relaciones 25/75 tal como Hsieh, T., y col. en 1999 encontraron en sus IPN's.

Redes interpenetradas de epoxi-poli(2-etilhexil acrilato) (PEHA) fueron el sujeto de estudio de Das y Chakraborty en 1995 y entre sus resultados determinados mediante SEM fueron similares a los obtenidos en las IPN's de PU y PAA. En sus IPN's los dominios del PEHA eran claros y presentaban variación respecto al incremento o variación de la parte epóxica dejando ver una morfología heterogénea. Estos indicios resultaron clave para determinar cuál era la fase predominante y su efecto posterior en las propiedades físico mecánicas de los sistemas de PU/PAA.

De esta manera queda asentada la posibilidad de efectuar la síntesis de redes poliméricas interpenetradas con las características discrepancias en la continuidad de fases y la influencia de las variaciones de los polímeros que componen este tipo de materiales.

3.6. DUREZA (SHORE – A).

En base a una serie de mediciones con este método se determinó la dureza de los materiales sintetizados. En las tablas 3.6 y 3.7, se reportan los resultados de los materiales analizados con 1 y 3% AC, así como de los estándares de PU y PAA de 42 y 80, respectivamente. En la tabla 3.6 la dureza se incremento conforme aumentaban el PAA y el agente entrecruzante en los materiales. En comparación con los resultados de la tabla 3.7 el efecto del acetato de celulosa parece no ser determinante en esta prueba al no aparecer una tendencia en el aumento de la dureza, permaneciendo los resultados en ambas tablas muy semejantes. La tendencia a seguir en cuanto a los resultados de dureza shore es clara en las tablas 3.6 y 3.7, donde la dureza aumenta conforme la proporción del PU disminuye en los materiales, esto se debe a que el PU al ser un polímero amorfo es menos duro que el PAA. Mientras que el PAA es más cristalino y en consecuencia las IPN's sintetizadas se vuelvan más rígidas. Aún cuando la cantidad de entrecruzante aumenta, parece no haber un efecto definitivo en las IPN's sintetizadas.

Tabla 3.6. Dureza de IPN's, 1% AC.

| (Inic/Entr) | Dureza | (Inic/Entr) | Dureza | (Inic/Entr) | Dureza |
|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
| 2.0-1.5 | | 2.5-1.5 | | 3.0-1.5 | |
| 75/25 | 61 | 75/25 | 66 | 75/25 | 56 |
| 50/50 | 70 | 50/50 | 79 | 50/50 | 73 |
| 25/75 | 87 | 25/75 | 85 | 25/75 | 89 |
| 2.0-2.0 | | 2.5-2.0 | | 3.0-2.0 | |
| 75/25 | 66 | 75/25 | 55 | 75/25 | 59 |
| 50/50 | 80 | 50/50 | 71 | 50/50 | 72 |
| 25/75 | 82 | 25/75 | 79 | 25/75 | 89 |

| | | | | | |
|----------------|----|----------------|----|----------------|----|
| 2.0-2.5 | | 2.5-2.5 | | 3.0-2.5 | |
| 75/25 | 62 | 75/25 | 58 | 75/25 | 60 |
| 50/50 | 75 | 50/50 | 65 | 50/50 | 75 |
| 25/75 | 81 | 25/75 | 80 | 25/75 | 88 |

Tabla 3.7. Dureza de IPN's, 3% AC.

| (Inic/Entr) | Dureza | (Inic/Entr) | Dureza | (Inic/Entr) | Dureza |
|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
| 2.0-1.5 | | 2.5-1.5 | | 3.0-1.5 | |
| 75/25 | 58 | 75/25 | 57 | 75/25 | 57 |
| 50/50 | 66 | 50/50 | 65 | 50/50 | 74 |
| 25/75 | 82 | 25/75 | 84 | 25/75 | 87 |
| 2.0-2.0 | | 2.5-2.0 | | 3.0-2.0 | |
| 75/25 | 53 | 75/25 | 57 | 75/25 | 64 |
| 50/50 | 67 | 50/50 | 64 | 50/50 | 72 |
| 25/75 | 85 | 25/75 | 78 | 25/75 | 87 |
| 2.0-2.5 | | 2.5-2.5 | | 3.0-2.5 | |
| 75/25 | 60 | 75/25 | 59 | 75/25 | 56 |
| 50/50 | 73 | 50/50 | 65 | 50/50 | 71 |
| 25/75 | 90 | 25/75 | 79 | 25/75 | 82 |

En las tablas 3.8 y 3.9 aparecen los resultados para las IPN's con 1 y 3% de HEC. Y nuevamente se repite el comportamiento mostrado en las tablas 3.6 y 3.7. Donde solamente se aprecia el incremento de la dureza con el PAA en los materiales probados.

El peso molecular de un polímero tiene relación directa en las propiedades de éste, principalmente sobre sus propiedades mecánicas; del capítulo I, tomando en cuenta las ecuaciones 1.1 a 1.4, siendo la de mayor interés para esta sección la ecuación 1.1, donde se representa la creación de centros activos a partir del iniciador, tal como un radical libre. Por lo

que la disponibilidad del iniciador podrá regir el peso molecular del polímero y en consecuencia el desempeño del polímero en pruebas como la determinación de la dureza (Sperling, 1981, Rodríguez, 1984).

De manera que el desempeño de las IPN's en los resultados de dureza tienden a ser en cierto grado controlados en adición a la relación del PAA en las IPN's, así como la NNMBA la cual produce los entrecruzamiento de esta fase. Al igual que en el presente estudio, Athawale y Kolekar en 1998 probaron el efecto de la modificación del aceite de ricino en IPN's y para los resultados de dureza observaron que la modificación del polirol resultaba en el aumento de entrecruzamientos y rigidez y bajos porcentajes de elongación de las IPN's. Para concluir que las propiedades mecánicas y químicas de las IPN's sintetizadas habían sido modificadas con éxito y finalmente que empleando el concepto básico que define a las IPN's es posible el diseño de materiales para su uso en aplicaciones específicas.

Tabla 3.8. Dureza de IPN's, 1% HEC.

| (Inic/Entr) | Dureza | (Inic/Entr) | Dureza | (Inic/Entr) | Dureza |
|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
| 2.0-1.5 | | 2.5-1.5 | | 3.0-1.5 | |
| 75/25 | 48 | 75/25 | 53 | 75/25 | 54 |
| 50/50 | 67 | 50/50 | 63 | 50/50 | 69 |
| 25/75 | 66 | 25/75 | 74 | 25/75 | 74 |
| 2.0-2.0 | | 2.5-2.0 | | 3.0-2.0 | |
| 75/25 | 64 | 75/25 | 60 | 75/25 | 56 |
| 50/50 | 67 | 50/50 | 62 | 50/50 | 62 |
| 25/75 | 81 | 25/75 | 81 | 25/75 | 66 |
| 2.0-2.5 | | 2.5-2.5 | | 3.0-2.5 | |
| 75/25 | 62 | 75/25 | 63 | 75/25 | 60 |
| 50/50 | 76 | 50/50 | 72 | 50/50 | 62 |
| 25/75 | 83 | 25/75 | 87 | 25/75 | 74 |

Tabla 3.9. Dureza de IPN's, 3% HEC.

| (Inic/Entr) | Dureza | (Inic/Entr) | Dureza | (Inic/Entr) | Dureza |
|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
| 2.0-1.5 | | 2.5-1.5 | | 3.0-1.5 | |
| 75/25 | 57 | 75/25 | 60 | 75/25 | 51 |
| 50/50 | 62 | 50/50 | 63 | 50/50 | 73 |
| 25/75 | 74 | 25/75 | 70 | 25/75 | 81 |
| 2.0-2.0 | | 2.5-2.0 | | 3.0-2.0 | |
| 75/25 | 48 | 75/25 | 62 | 75/25 | 59 |
| 50/50 | 65 | 50/50 | 72 | 50/50 | 66 |
| 25/75 | 77 | 25/75 | 81 | 25/75 | 74 |
| 2.0-2.5 | | 2.5-2.5 | | 3.0-2.5 | |
| 75/25 | 57 | 75/25 | 62 | 75/25 | 61 |
| 50/50 | 74 | 50/50 | 70 | 50/50 | 70 |
| 25/75 | 82 | 25/75 | 72 | 25/75 | 76 |

Prashantha, K y col. en 2001 caracterizaron IPN's de PU a base de aceite de ricino y poli(2-hidroxietil metacrilato) PU/PHEMA. Las propiedades mecánicas fueron sujetas a estudio según las relaciones PU/PHEMA - NCO/OH (2/0, 2/2, 2/4) y su efecto en el peso molecular, densidad y entrecruzamiento, además del grado de compatibilidad entre los componentes de la IPN. El aumento en las relaciones NCO/OH representó una disminución del peso molecular del PU; mientras la resistencia tensil y la dureza se incrementaban con la relación NCO/OH el porcentaje de elongación disminuía. El resultado al que llegaron fue a una caída en el peso molecular del PU por las variaciones de PU/PHEMA y NCO/OH.

El valor de la relación NCO/OH se mantuvo fijo en cada uno de los PU's que conformaban las IPN's, aunque las proporciones PU/PAA eran modificadas con el iniciador y entrecruzante quienes como se ha visto antes tienen efecto sobre el peso molecular del PAA y en consecuencia modifican las propiedades físico mecánicas de las IPN's.

Los resultados de este análisis tuvieron el antecedente de Siddaramaiah, quien al estudiar IPN's de poliuretano/polimetilmetacrilato (PU/PMMA) y polianilina (PAni) en 2003, observó la mejora de las propiedades físico mecánicas de sus IPN's entre las que se encontraba la prueba de dureza superficial o shore A. El refuerzo de la PAni y el incremento del PMMA en las IPN's lograron aportar una mejora de la estabilidad dimensional del sistema. Su conclusión para esto fue la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo $-NH$ de la PAni con el grupo $-NHCOO$ de la red del PU. Aunque no se contaba con un relleno tan fuerte como la PAni para estas IPN's, el resultado de dureza es debido en gran parte a la fase del PAA.

Los resultados obtenidos mediante DMA son también confirmados mediante el empleo de ésta técnica más sencilla. Para ambas pruebas las relaciones PU/PAA eran las que gobernaron principalmente los valores en el módulo de almacenamiento.

3.7. DEGRADACIÓN POR ENZIMAS.

En el caso de la degradación biológica, este proceso puede llevarse al cabo por la acción de las enzimas como biocatalizadores. La acción catalítica se realiza sobre los enlaces de carbono y nitrógeno (C-N) o carbono oxígeno (C-O); 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 mencionados enlaces (Jiménez, A., y Zaikov, G.E., 2000, <http://www.monografias.com/trabajos12/enzim/enzim.shtml>, 1997, Walter y col, 1997).

La característica más sobresaliente de las enzimas es su elevada especificidad. Esta es doble y explica que no se formen subproductos:

1. Especificidad de sustrato. El sustrato (S) es la molécula sobre la que la enzima ejerce su acción catalítica.
2. Especificidad de acción. Cada reacción está catalizada por una enzima específica.

La acción enzimática se caracteriza por la formación de un complejo que representa el estado de transición en la ecuación 3.1:



Donde E es el sustrato se une a la enzima a través de numerosas interacciones débiles como lo son: puentes de hidrógeno, electrostáticas, hidrofóbicas, etc., en un lugar específico (centro activo), este centro es una pequeña porción de la enzima, y esta constituido por una serie de aminoácidos que interaccionan con el sustrato.

Todas las muestras después de ser sometidas por 15 días al tratamiento con enzimas bajo condiciones de pH y temperaturas controlados (papaína, 60°C, pH = 6; ureasa, 25°C, pH = 8), se caracterizaron mediante la técnica de FTIR para medir las variaciones de las bandas de absorción de los grupos funcionales que son susceptibles al ataque enzimático.

El estudio fue realizado comparando las áreas de las bandas del grupo carbonilo ($\sim 1732\text{ cm}^{-1}$) 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. Para su observación más clara, los resultados obtenidos se muestran a través de las figuras 3.48 a 3.55 para las IPN's tratadas con papaína y ureasa.

La figura 3.48 presenta la banda del grupo carbonilo del PU sometido a la acción catalítica de la papaína en las tres relaciones de IPN al cabo de los 15 días. La variación del área de esta banda fue en amplitud y altura (utilizando una escala común). La relación 50/50 fue la que presentó una mayor disminución debido al aumento del PAA el cual permitió una mejor difusión de la enzima en solución y por lo tanto una mejor actividad de la enzima. Una referencia usada también para el estudio fue la banda del anillo aromático $\sim 1530\text{ cm}^{-1}$ que permaneció sin mayores cambios a la exposición enzimática.

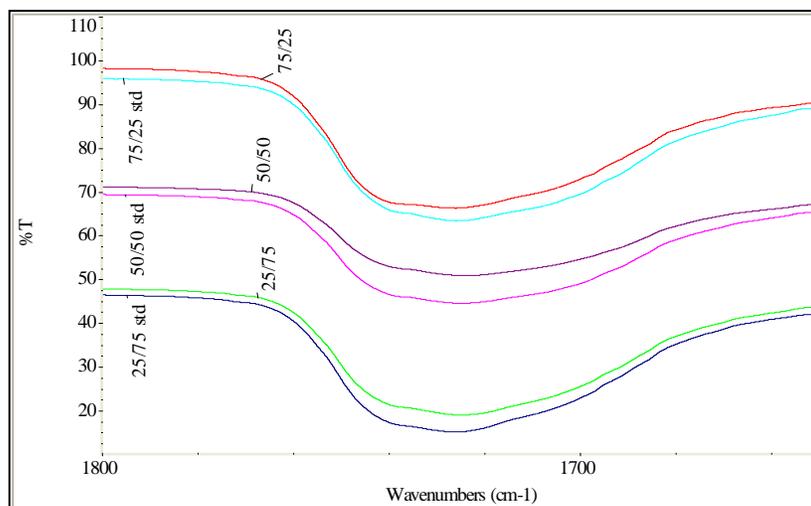


Figura 3.48. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de papaína
(3% HEC - 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA)

Al aumentar la concentración de NNMBA a 2.5% en la figura 3.49, el efecto de la degradación es más marcado en la relación 25/75, donde el PU está albergado en el PAA. El

grado de hinchamiento del PAA influyó en una difusión interna de la enzima en la estructura de la IPN. Al tratarse de la relación 75/25, la característica hidrofóbica y el entrecruzamiento de la fase PU pueden solo permitir una hidrólisis a nivel superficial para esta relación.

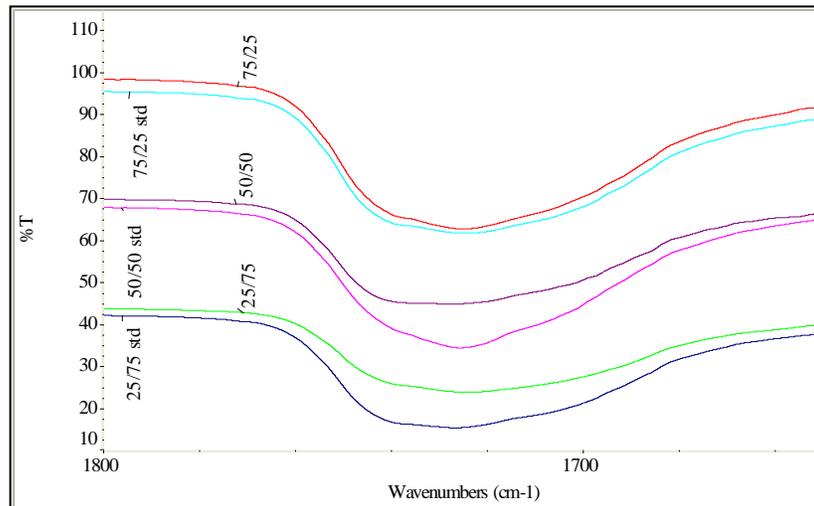


Figura 3.49. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de papaína (3% HEC - 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA)

Igual que en la figura 3.50, los espectros mostraron una disminución de la banda carbonilo en relación al aumento del PAA en el sistema. La mayor degradación se efectuó en la IPN de 25/75, este comportamiento se origina por el uso de una relación de NNMBA baja (1.5%) para la síntesis del PAA y éste al hidratarse en la solución de la enzima propició un mejor contacto de la enzima con el sustrato (PU) dando como resultado la pérdida de la banda carbonilo en esta serie.

El resultado de los espectros de la figura 3.51 ilustra las tres relaciones sometidas a la degradación. La relación más hidrolizada fue la 25/75, en donde el hinchamiento de la fase del PAA jugó un papel importante en la hidrólisis del enlace carbonilo ($\sim 1732\text{ cm}^{-1}$). Nuevamente el alto grado de empaquetamiento del PU en las relaciones 75/25 y 50/50 puede influir en los porcentajes de degradación de las cadenas del PU.

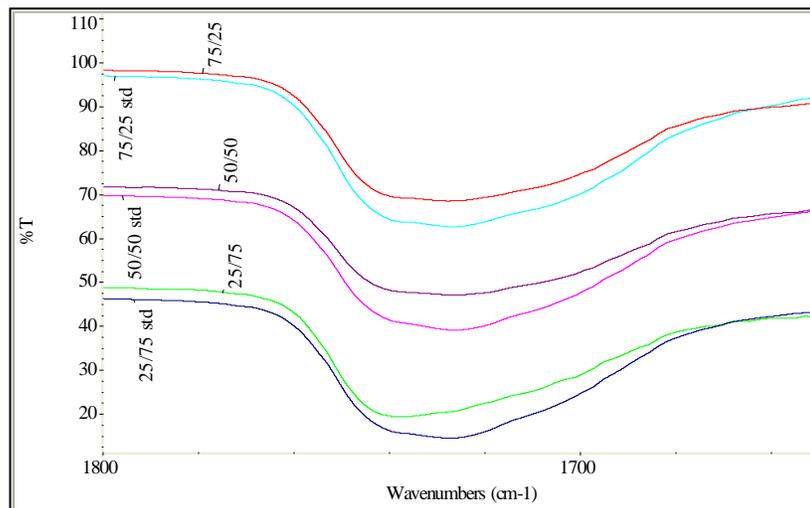


Figura 3.50. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de papaína
(3% AC - 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA)

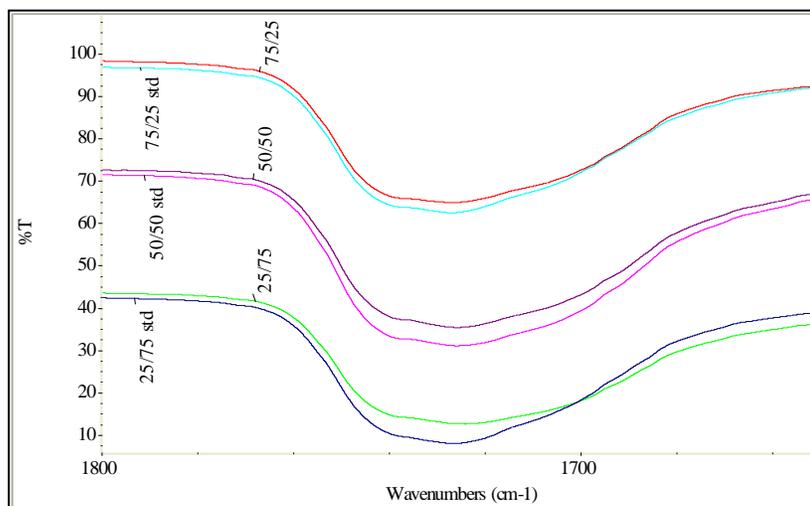


Figura 3.51. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de papaína
(3% AC - 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA)

Al cambiar los experimentos de degradación con la enzima ureasa los resultados se presentan primeramente en la figura 3.52. Donde el PU fue el más degradado, en este caso se toma en cuenta la variación de pH = 8. Debido a que el sustrato puede verse afectado por las

variaciones del pH, ya que éste puede contener aminoácidos con grupos ionizados (carboxilos $-\text{COOH}$, amino $-\text{NH}_2$) que pueden variar con el pH. Una base para estas determinaciones fue que al igual que en los resultados anteriores se realizaron mediciones de la variación del área de la banda del grupo carbonilo en cuanto a amplitud y altura (utilizando una escala común). Una referencia usada también para el estudio fue la banda del anillo aromático $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ que permaneció sin cambios a la exposición enzimática tal como los equipos de investigadores de Christenson y col., 2006, Domd, A. J. y col. en 1997 hicieron en sus investigaciones soportando las teorías de degradación de la estructura del PU.

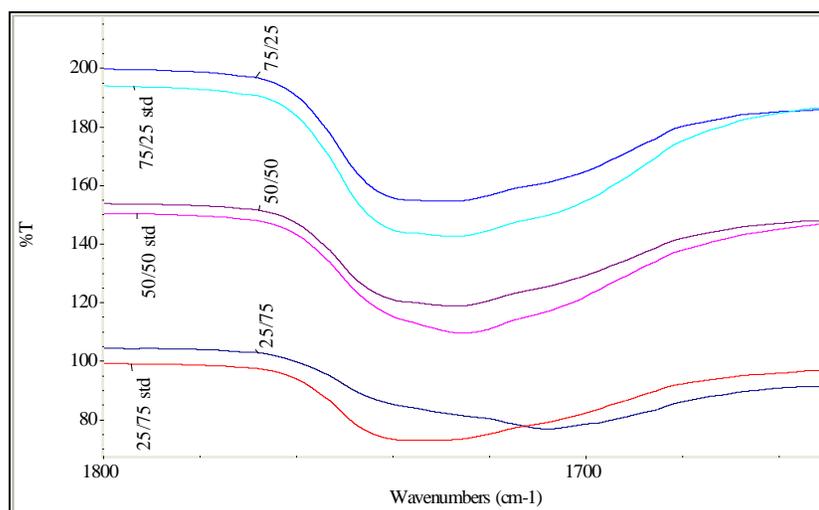


Figura 3.52. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de ureasa
(3% HEC - 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA)

La relación 2.5% de NNMBA disminuyó el porcentaje de degradación de la relación 75/25 de la figura 3.53 al incrementarse el grado de entrecruzamiento del PAA en este sistema; la relación 50/50 tuvo la degradación más alta a consecuencia del aumento del PAA que al ser hinchado permitió un mejor contacto de la enzima con la fase del PU a degradar. La relación 25/75 fue la IPN con menor grado de degradación al presentar la menor concentración de PU en este material.

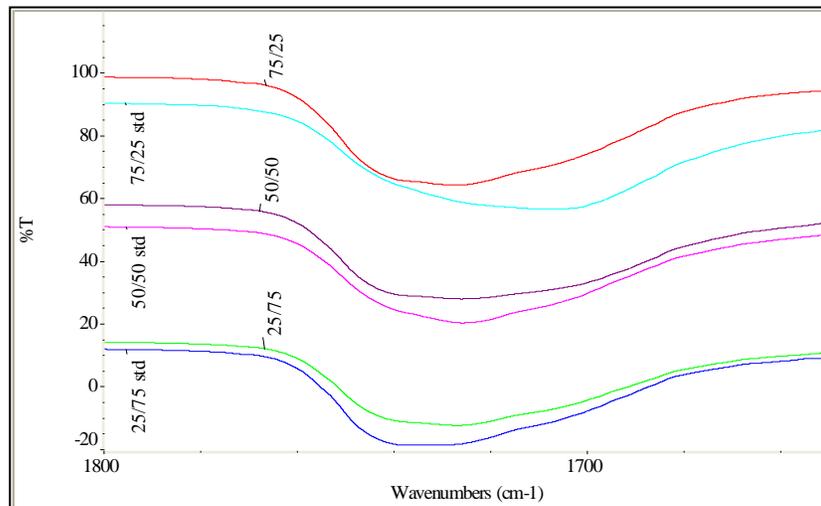


Figura 3.53. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de ureasa
(3% HEC - 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA)

La ureasa en la figura 3.54 con 2.5% ACVA y 1.5% NNMBA registró resultados similares en las relaciones 75/25 y 50/50, para la primera de ellas donde la hidrólisis fue a nivel superficial mayormente, mientras en la segunda fue debida a una penetración algo más profunda de la solución enzimática por el aumento del PAA. La relación 25/75 evidenció el mayor porcentaje de degradación causado por el volumen ganado por el PAA que al hincharse produjo la adhesión de la enzima sobre el PU originando la degradación de los grupos carbonilo.

De la figura 3.55, donde las relaciones de iniciador, agente de entrecruzamiento y contenido de acetato de celulosa fueron de 2.5%, 2.5% y 3% respectivamente; la degradación tuvo lugar en mayor proporción en la relación 75/25. Mientras la relación 25/75 mostró un buen porcentaje de degradación originado al grado de hinchamiento de la fase del PAA, la cual permitió la difusión de la enzima en solución a través de las redes de esta IPN.

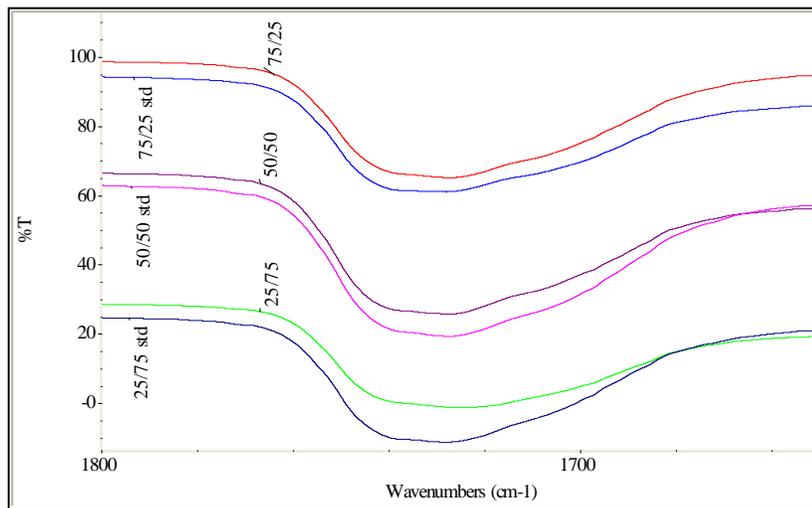


Figura 3.54. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de ureasa
(3% AC - 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA)

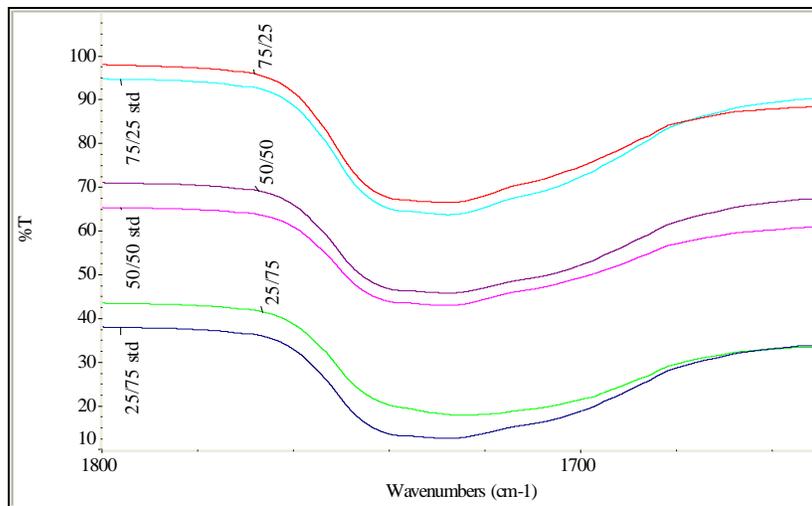


Figura 3.55. Espectro IR de muestras sometidas a la acción de ureasa
(3% AC - 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA)

El resultado de los porcentajes de degradación se resumen en las tablas 3.10 y 3.11 a continuación.

Tabla 3.10. Porcentajes de degradación del grupo carbonilo por acción de la papaína.

| AC (3%) | Degradación (%) | HEC 3% | Degradación (%) |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 2.5 – 1.5 | | 2.5 – 1.5 | |
| 75/25 | 18.8 | 75/25 | 7.8 |
| 50/50 | 18.9 | 50/50 | 6.8 |
| 25/75 | 13.2 | 25/75 | 4.7 |
| 2.5 – 2.5 | | 2.5 – 2.5 | |
| 75/25 | 2.3 | 75/25 | 3.7 |
| 50/50 | 2.3 | 50/50 | 4.3 |
| 25/75 | 8.3 | 25/75 | 3.6 |

Tabla 3.11. Porcentajes de degradación del grupo carbonilo por acción de la ureasa.

| AC (3%) | Degradación (%) | HEC (3%) | Degradación (%) |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 2.5 – 1.5 | | 2.5 – 1.5 | |
| 75/25 | 11.6 | 75/25 | 19.8 |
| 50/50 | 11.8 | 50/50 | 7 |
| 25/75 | 17.8 | 25/75 | 1.7 |
| 2.5 – 2.5 | | 2.5 – 2.5 | |
| 75/25 | 14.6 | 75/25 | 3.5 |
| 50/50 | 1.8 | 50/50 | 7. |
| 25/75 | 11.2 | 25/75 | 2.8 |

Labow y col., en 2002 estudiaron la degradación de PU's mediante el uso de colesterol esterasa y carboxil esterasa con el fin de analizar su efecto en implantes de PU de larga duración usados en medicina como estudio comparativo de células tipo macrófagos derivados de los monocitos que comúnmente interactúan en la hidrólisis de recursos médicos de curación. Y encontraron que estas enzimas pueden interactuar con las células del cuerpo para degradar los implantes de PU.

Tang y col, en 2003 en un sistema de polímeros de policarbonato y poliuretano determinaron mediante el uso de colesterol esterasa con el interés particular de determinar su influencia en la degradación de los segmentos más rígidos del sistema y su contribución a la sensibilización de los polímeros a ser catalizados por hidrólisis por enzimas. Para esto emplearon en la síntesis del PU, isocianatos como 1,6-hexano diisocianato (HDI), 4,4'-metilen bisfenol diisocianato (MDI) y 4,4'-metilen bisciclohexil diisocianato (HMDI). Los resultados de su investigación indicaron que los PU's con mayor contenido de segmentos rígidos eran más resistentes a la degradación hidrolítica por esterasa. Al mismo tiempo, los PU's sintetizados con MDI mostraron mejor estabilidad que los PU's sintetizados con HMDI y HDI con equivalentes estequiométricos. Aunque no fueron usados estos isocianatos en los sistemas de PU/PAA, se demuestra la efectividad de las enzimas en la degradación de las estructuras poliméricas.

Los resultados anteriores fueron los considerados al término de los 15 días de prueba. Y permiten evaluar la eficiencia de las enzimas sobre la parte elastomérica de las IPN's, la cual, por su origen amorfo la hacen más difícil de ser asimilada al medio ambiente una vez que el material ha sido desechado.

Al mantener constante la relación de iniciador, fue posible observar como la relación más baja de NNMBA permitió una mejor distribución de las enzimas a través de las estructuras entrecruzadas de los componentes de las redes para llevar a efecto los procesos de hidrólisis en cada IPN estudiada según las condiciones de temperatura y pH óptimos para las pruebas.

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

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 IPN's fueron examinadas para determinar posteriormente los porcentajes de hinchamiento y pérdida de peso, estos resultados son listados en las tablas 3.12 y 3.13 para las IPN's con acetato de celulosa e hidroxietil celulosa.

El etanol al ser un solvente polar pudo hinchar las IPN's. El mayor efecto de este solvente se presentó cuando la NNMBA aumentó en las IPN's 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 IPN's, esto originado por un menor entrecruzamiento de los polímeros, lo que propició una cierta solubilidad de los componentes; para el caso de las IPN's 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 IPN's fueron disminuyendo con la fase PU de los materiales. Las IPN's 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 IPN's 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 3.12. Porcentajes de hinchamiento y pérdida de peso de IPN's
(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 3.13. Porcentajes de hinchamiento y pérdida de peso de IPN's
(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 IPN's lo cual impidió realizar las mediciones correspondientes.

IPN's de PU a base de glicerol aceite de ricino y poli(2-hidroxietil metacrilato) PHEMA fueron sintetizados y caracterizados por Prashantha, y col., en 2001. 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 IPN's comparadas con IPN's sin aceite de ricino. Además, la relación de NCO/OH sobre las IPN's 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 IPN's 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 IPN's con buena resistencia a los solventes fue el de Siddaramaiah y col. quienes en 1999 al sintetizar IPN's 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, CH_3COOH , H_2O_2 , 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 IPN's 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 IPN's 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 IPN's 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 IPN's sometidas a este estudio, resultaron ser más estables al etanol, mientras que la solución de NaOH resultó ser más agresiva para estos materiales.

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 IPN's es determinante en las propiedades de las IPN's.

3.9. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

Fue posible mediante este análisis el reconocer los componentes de las IPN's. Al aumentar el flujo de calor, los elementos de las IPN's se degradaron indicando la presencia de éstos en cada una de las IPN's analizadas.

En la figura 3.56 donde se presentan los resultados de los estándares de PU y PAA se aprecia como al aumentar el flujo de calor, fue el PU quien tuvo una mayor resistencia a la degradación térmica debido a su naturaleza amorfa con alto grado de entrecruzamiento, lo cual lo vuelve más resistente a sufrir cambios en su estructura por el aumento de temperatura. Al alcanzar la temperatura de 335°C el PU inició el proceso de pérdida de peso, mientras que para el PAA esta temperatura fue de 365°C al presentar una pendiente más marcada en la figura 3.57.

Estudios térmicos de IPN's de poliuretano/poliestireno (PU/PS) como el de Hourston. D. J. y col. en 1997, tomaron en cuenta que la descomposición del PU se lleva a cabo más específicamente en tres reacciones (O dian, 1991):

1. La disociación del isocianato en alcohol.
2. La formación de una amina primaria, CO₂ y una olefina.
3. La formación de una amina secundaria y CO₂.

Esto sirvió de base para fundamentar las etapas de degradación del PU mediante la técnica de TGA.

La formación de radicales, altamente reactivos por medio de peróxidos u otros agentes resulta en un crecimiento aleatorio o atáctico de las cadenas de polímero, por esta razón es que este mecanismo no es utilizado para polímeros cuyo control de distribución de pesos moleculares y tacticidad son específicos. Por lo que las cadenas de diferente longitud y peso molecular presentan diferente comportamiento térmico.

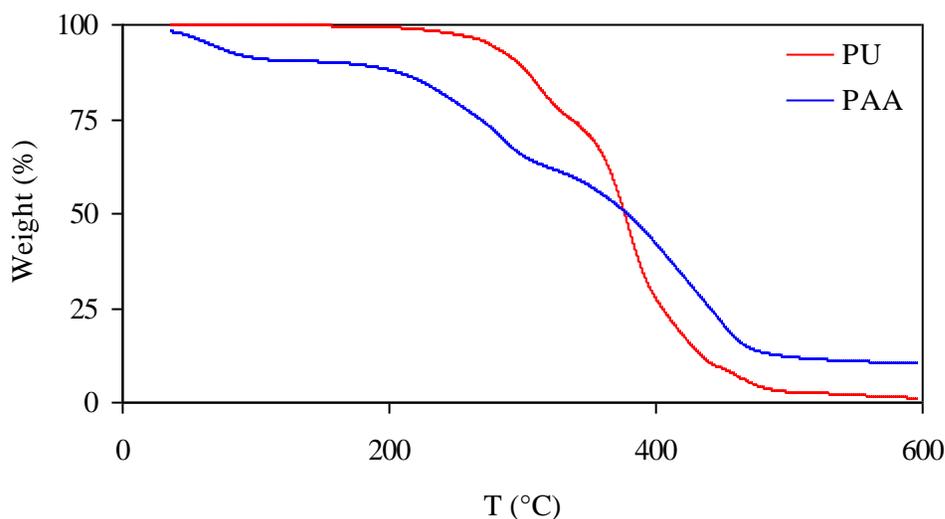


Figura 3.56. Termogramas de pérdida de peso de PU y PAA estándares

También en la figura 3.56 aparecen las etapas de descomposición de los estándares de PU y PAA de las IPN's. El PAA mostró más etapas que el PU durante su estudio, esto fue debido a la polidispersidad del PAA al haber sido sintetizado por radicales libres. La razón por la cual la polidispersidad en la polimerización por radicales libres es mayor, se debe a lo estadístico del crecimiento de las cadenas de polímero. Estos radicales cuya inestabilidad es alta y tienden a reaccionar rápidamente provocan alta ramificación de las cadenas y un crecimiento poco ordenado y terminación de cadenas con diferente grado de polimerización.

En la figura 3.57 se presenta el comportamiento de las temperaturas de oxidación del PU y PAA. El proceso de pérdida de peso para el PU donde se identificó la temperatura de oxidación (T_o) de 382°C con 52.97% en pérdida de peso. Las T_o 's de las especies del PAA se situaron en el rango de 413°C con porcentaje de pérdida en peso de 21.91%. Los residuos de estos polímeros al finalizar la prueba fueron de 10.95% para el PAA y 0.6724% para el PU (Cabrera A. y col., 2007).

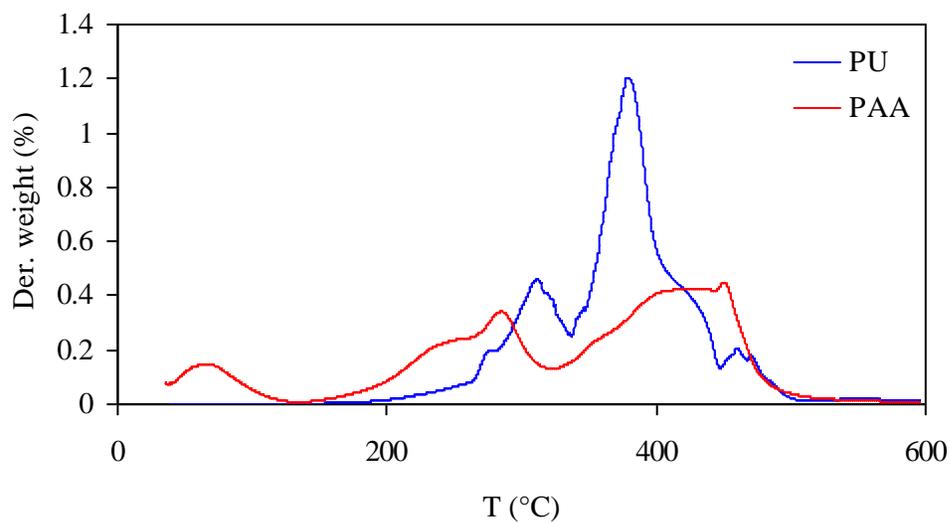


Figura 3.57. Derivadas de pérdida de peso de PU y PAA estándares obtenidas por TGA

Al estudiar las IPN's con 3% de HEC, 2.5% de ACVA y 2.5% NNMBA los resultados se presentan en las figuras 3.58 y 3.59. En la figura 3.58 el proceso de degradación de la IPN se presenta en etapas para el PU y el PAA. Nuevamente la parte amorfa del material le permitió soportar más eficazmente la degradación térmica y de manera que al disminuir el PU, la temperatura de degradación lo hizo con él.

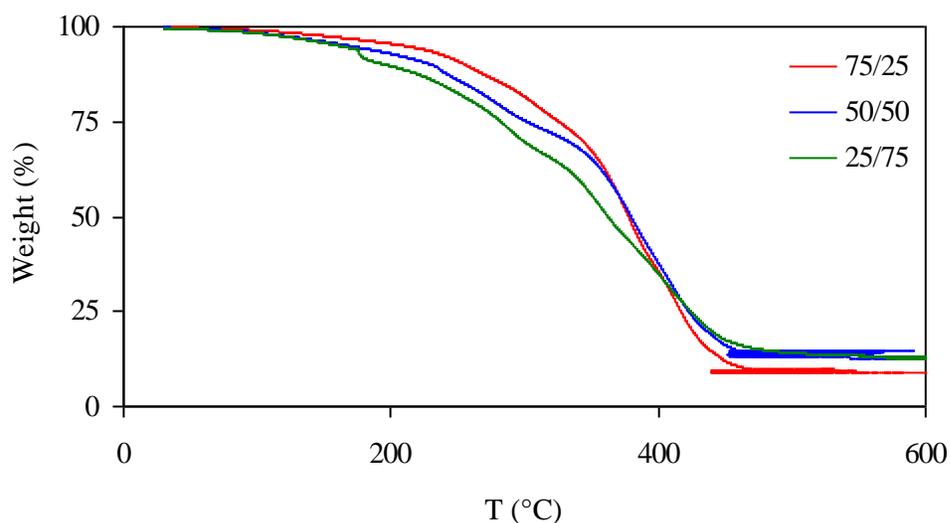


Figura 3.58. Termogramas de pérdida de peso de IPN's (3% HEC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidas por TGA

Las T_o 's tomadas de la figura 3.59 para la fase del PU en cada una de estas tres IPN's fueron de 379°C, 386°C y 292°C para las relaciones de 75/25/, 50/50 y 25/75, respectivamente. Donde a excepción de la relación 25/75, la fase del PU presentó un incremento en su T_o mayor a la de su estándar. Para el PAA las T_o 's obtenidas variaron de 435°C, 436°C y 442°C en orden de aumento de este polímero en las IPN's. Los resultados del contenido de material residual de estas IPN's variaron de 9.034% a 13.67% a la temperatura de 550°C.

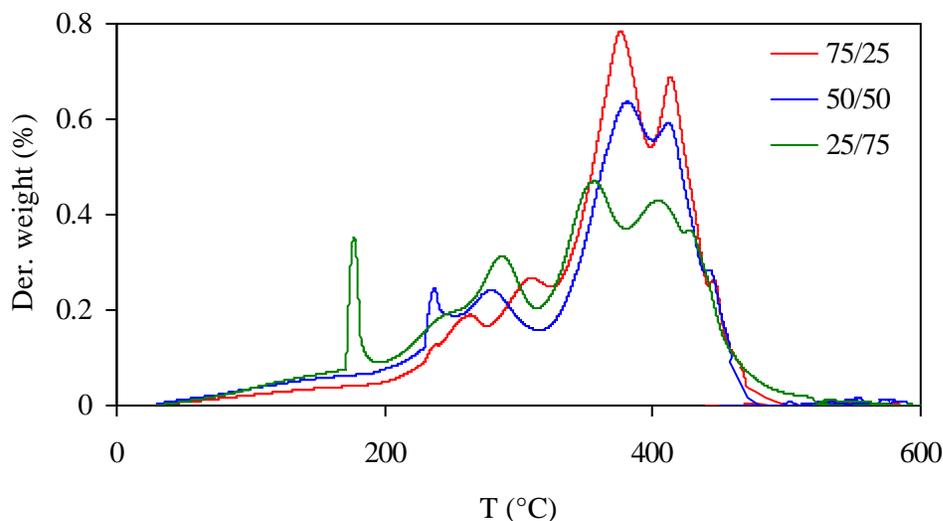


Figura 3.59. Derivadas de pérdida de peso de IPN's
(3% HEC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidas por TGA

Al variar la cantidad de HEC de 3% a 1%, los resultados de las curvas de degradación de las IPN's se presentan en la figura 3.60. Las IPN's al aumentar su contenido de PAA decrecieron la resistencia de éstas a ser degradadas térmicamente, además de la presencia de las etapas de descomposición confirma la existencia de más de una especie presente en los materiales estudiados y con ello se confirma que se tiene una IPN.

Las temperaturas de oxidación de la figura 3.61 de la fase PU fueron de 395°C para la relación 75% PU, 400°C con 50% y 307°C para la IPN con 25% de PU. La T_o 's se incrementaron con excepción de la IPN con 25% de PU, de esta forma se confirma la resistencia de los materiales

a su descomposición por el grado de complejidad de su estructura. El contenido de residuos para esta serie de IPN's fue del intervalo de 8.262% a 12.62%, siendo la IPN con mayor contenido de PAA la que mayor porcentaje de residuos dejó luego del estudio.

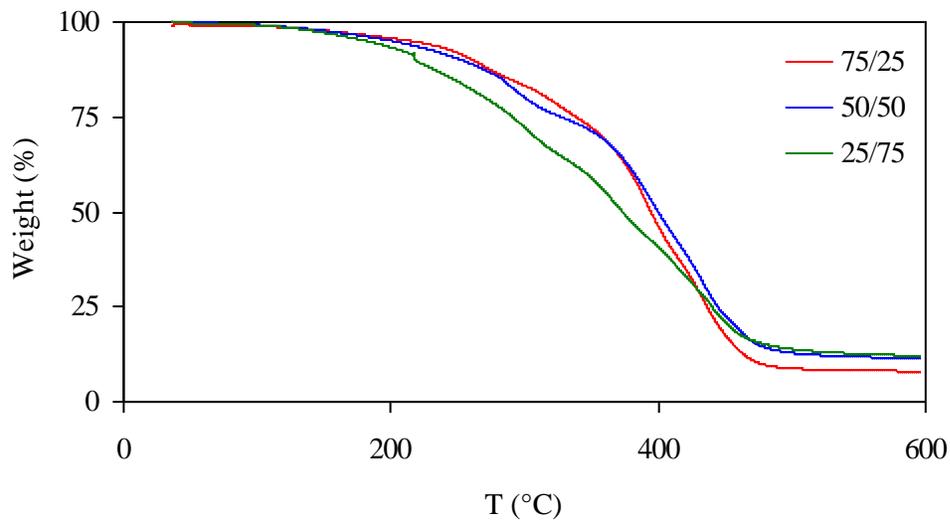


Figura 3.60. Termogramas de pérdida de peso de IPN's
(1% HEC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMA) obtenidas por TGA

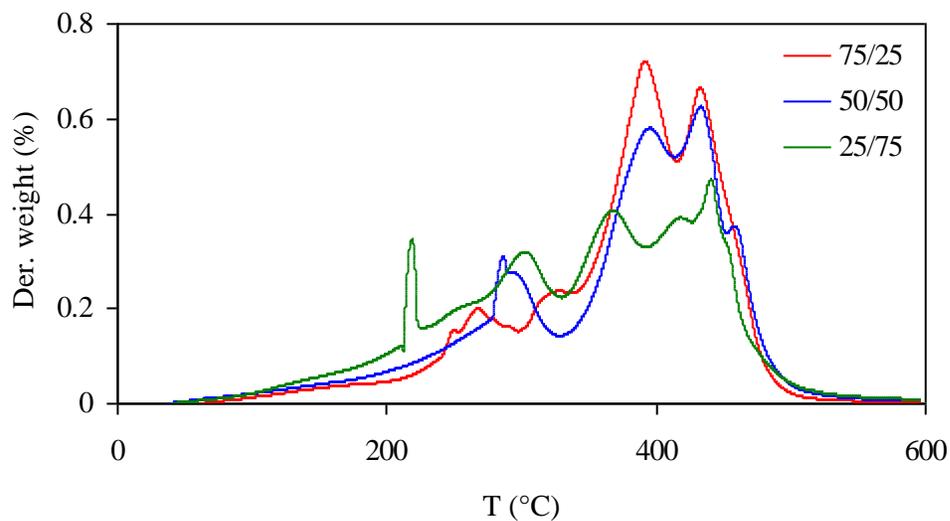


Figura 3.61. Derivadas de pérdida de peso de IPN's
(1% HEC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidas por TGA

La siguiente serie de IPN's conteniendo 3% AC, 2.5% ACVA y 2.5% NNMBA aparece en la figura 3.62. Las curvas de degradación de las IPN's 75/25 y 50/50 presentaron comportamientos muy similares en cuando a su resistencia a la degradación térmica y la relación 25/75 fue la más susceptible a la descomposición de sus componentes. La presencia de varias etapas reveló que el material estaba conformado por al menos dos elementos.

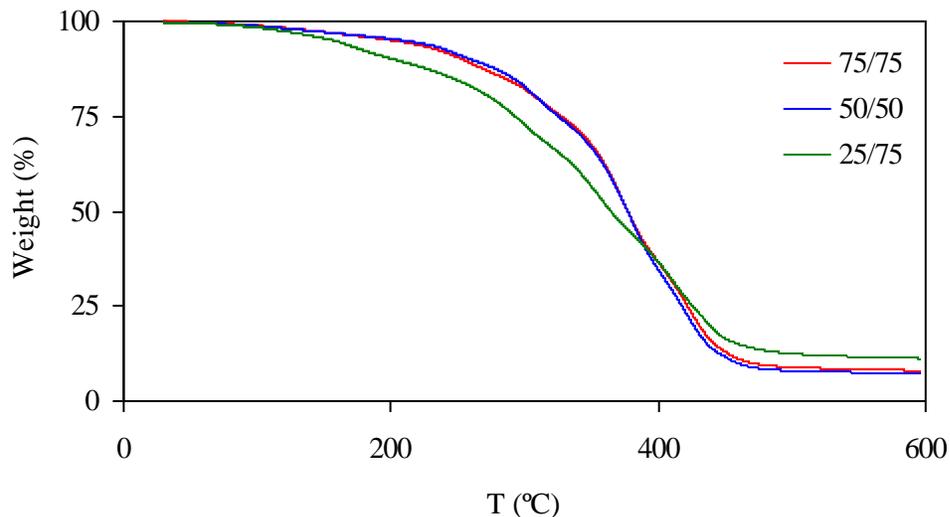


Figura 3.62. Termogramas de pérdida de peso de IPN's
(3% AC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA)

Los procesos de degradación para la figura 3.62 corresponden a IPN's con 3% AC, 2.5% ACVA y 2.5% NNMBA. Las curvas de descomposición inicialmente debido al PU presentan resistencia a la degradación, pero al aumentar el flujo de calor y llegar a la temperatura de 400°C la IPN con mayor porcentaje de PU tiende a ser la IPN que se descompone primero tal como sucedió en las figuras anteriores.

Las T_0 's de la figura 3.63 fueron de 377°C para un contenido de 75% PU, 383°C para 50% PU y 361°C con 25% C. Con el refuerzo del PAA en la IPN es que las T_0 's se vieron incrementadas más que la T_0 del PU estándar. En el caso del PAA, las T_0 's obtenidas variaron desde 427°C, 425°C y 414°C para los porcentajes de 25, 50 y 75% de PAA, donde al igual que para el PU, este polímero aumentó su resistencia a la degradación y tiende a ser

afectado según las relaciones de PU/PAA empleadas en su síntesis. Burugapalli, K y col. en 2001 con un sistema de PAA y gelatina al someter a análisis de TGA encontraron que la fase del PAA mostró que sus grupos ácidos resultaban difíciles a la deshidratación en combinación con la gelatina. En cuanto al contenido de cenizas o material residual, los porcentajes estuvieron en el intervalo de 7.544% a 11.67%, con el último valor perteneciente a la IPN con 75% de PAA.

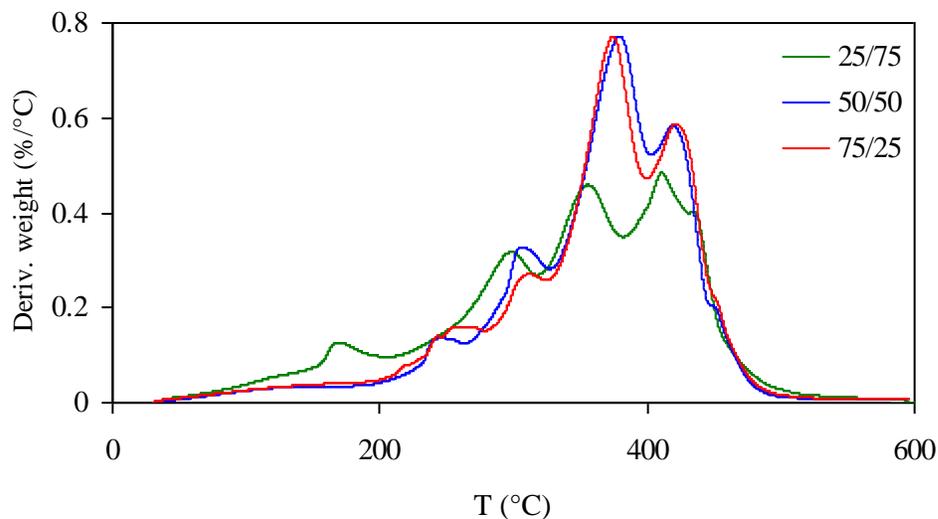


Figura 3.63. Derivadas de pérdida de peso de IPN's (3% AC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidas por TGA

Para el PU en la figura 3.64 los porcentajes de pérdida en peso fueron de 38.89%, 31.47% y 22.88% desde un contenido de PU del 75% hasta el 25% estando en el intervalo de temperatura de 320°C a 400°C para esta serie de IPN's. El resultado de la fase del PAA correspondió a porcentajes de 26.41%, 17.58, 15.90% para las relaciones 25%, 50% y 75% de PAA, respectivamente.

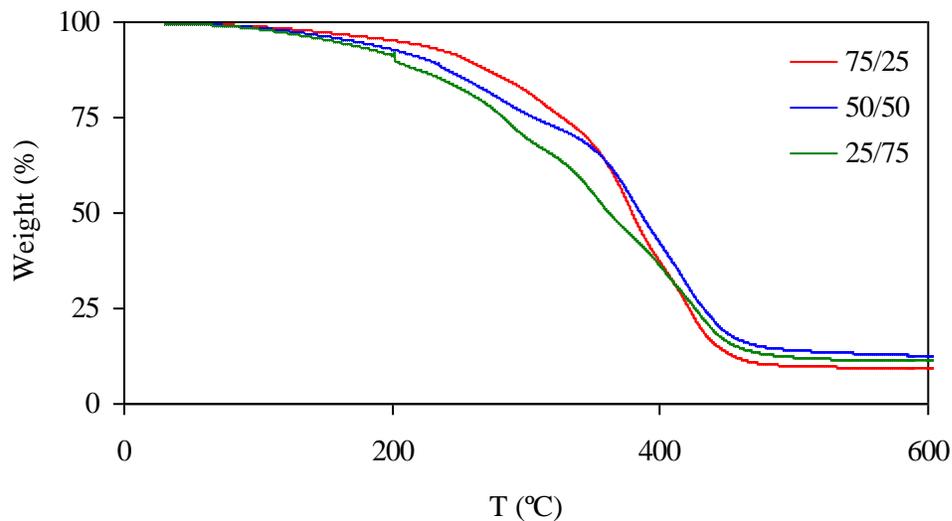


Figura 3.64. Termogramas de pérdida de peso de IPN's
(1% AC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA)

Las T_o 's ó temperatura máxima a la cual ocurre la pérdida de peso de la siguiente figura 3.65 fueron de 380°C para el PU y 425°C para el PAA en la IPN codificada como 75/25 y el residuo final fue de 9.48%. La IPN de 50/50 tuvo valores de T_o de 353°C para el PU y 413°C para el PAA con un residuo de 13.2%. Finalmente la relación 25/75 mostró para el PU una T_o de 357°C y la del PAA fue de 414°C y un residuo de 11.45%. Con lo que se corroborará como los porcentajes de cada componente influyen en las propiedades térmicas de uno sobre el otro. El PU al aumentar el porcentaje de PAA disminuye su T_o , es decir, su resistencia a la degradación se ve mermada al perder su dominio amorfo, y el PAA cede también con la interpenetración del PU en su matriz al hablar de las relaciones 50/50 y 25/75.

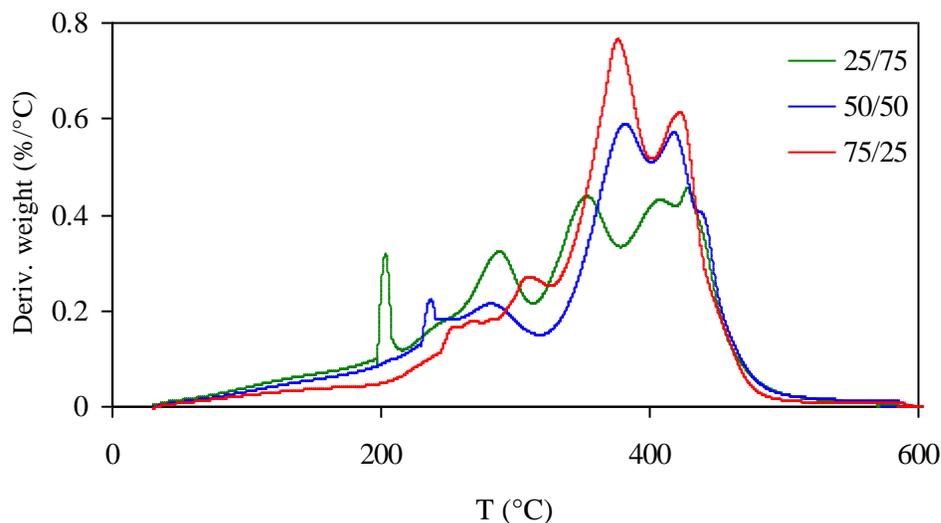


Figura 3.65. Derivadas de pérdida de peso de IPN's
(1% AC – 2.5% ACVA, 2.5% NNMBA) obtenidas por TGA

Se presentaron varias etapas, en la primera y segunda etapas de degradación térmica de las IPN's, se registraron pérdidas de peso las cual se debieron a la eliminación de humedad contenida en las muestras. Este comportamiento fue originado por trazas de agua atrapadas en el sistema. El agua contendida en los materiales se formó durante la síntesis del PU cuando el isocianato y el aceite de ricino reaccionaron. Y al aumentar la relación de PAA las IPN's se volvieron más rígidas, de manera que la liberación de esta humedad a la atmósfera se tornó más complicada formándose dos etapas para este proceso. 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 éstos componentes fueron eliminados en esta segunda etapa. Para la tercera etapa continuaron las pérdidas por degradación de cadenas laterales y los entrecruzamientos de la IPN empiezan a acomodarse 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. La última etapa, de 500 – 600°C, se considera que continúa la depolimerización y al elevado grado de entrecruzamiento del PU, 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) (Das, D. y col, 1997).

Lee y Chen en 2005 encontraron como los termogramas de sus compositos de poliacrilato de sodio con rellenos de polvos minerales mostraban una descomposición en etapas. Los porcentajes de descomposición de sus muestras resultaron ser 5% más resistentes a la degradación respecto a los polímeros puros. El proceso de degradación marcó en cada etapa la forma en que estaban integrados los componentes, tal como resultaron ser las etapas de las IPN's de PU/PAA.

La teoría de un proceso de depolimerización fue también probada por Prashantha, K y col., en 2001. Según su estudio de IPN's de PU de aceite de ricino y poli(2-hidroxietil metacrilato). El proceso de rompimiento de los entrecruzamientos o depolimerización de las dos redes de las IPN's se realizó a través de la liberación monómero que se encontraba adjunto como parte de la cadena principal de la red de PU siguiendo un mecanismo radicalico, hasta finalmente en la última etapa de degradación las cadenas mayores de los homopolímeros o redes individuales se fracturaron con el incremento de temperatura. Se encontraron semejanzas en las pérdidas de peso de las IPN's de PU/PAA comparado con el sistema de Prashantha, K y col.

La degradación en varias etapas de IPN's de policianurato y poliuretano (PCN/PU) por Fainleib, y col. en 2002, concuerda con la descomposición de las IPN's de PU/PAA. El proceso de destrucción de los segmentos suaves y rígidos tomó tres etapas con valores máximos a las temperaturas de 270, 320 y 400°C. Mientras que el intervalo de 500 – 700°C se relacionó con la degradación de las cadenas principales. Se determinó que la destrucción térmica del grupo uretano se efectuó a aproximadamente 200°C.

Una serie de redes poliméricas interpenetradas de poliuretano (aceite de ricino) y polidimetilsiloxano (PU/PDMS) fueron sintetizadas y caracterizadas por Vlad y col., en 2001. Mediante TGA determinaron que sus IPN's se descomponían térmicamente en un solo paso a consecuencia del incremento del PDMS en las IPN's. Al ser este polímero muy estable

térmicamente confiriéndole al sistema mejores propiedades térmicas tal como fue el objeto de esta investigación.

De manera que las propiedades térmicas del PU fueron modificadas con el uso del PAA y sus variaciones en la síntesis de IPN's. El resumen de los resultados de pérdida en peso de las IPN's es incluido en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. 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 | |
| PU | 3.6 | 21.5 | 53 | 12.6 | 6.7 | 2 |
| PAA | 8 | 15 | 22 | 22 | 21 | 11 |
| 3% AC | | | | | | |
| 75/25 | 4.8 | 9.2 | 10.3 | 39 | 28 | 8.1 |
| 50/50 | 4.2 | 21.4 | 41 | 20.2 | 4.6 | 7.5 |
| 25/75 | 10 | 22.4 | 23.5 | 20.5 | 11.1 | 11.6 |
| 1% AC | | | | | | |
| 75/25 | 3.4 | 10.5 | 9.8 | 39 | 26.4 | 9.5 |
| 50/50 | 14.1 | 12.6 | 31.5 | 17.6 | 10.3 | 13.2 |
| 25/75 | 17.6 | 15.5 | 22.3 | 15.9 | 16.3 | 11.5 |
| 3% HEC | | | | | | |
| 75/25 | 4.3 | 20.1 | 38.7 | 23.2 | 4.2 | 9 |
| 50/50 | 6.8 | 20.1 | 34.7 | 19 | 4 | 13.6 |
| 25/75 | 9.7 | 23.3 | 23.6 | 17.6 | 10.9 | 13.3 |
| 1% HEC | | | | | | |
| 75/25 | 3.5 | 12.3 | 8.9 | 36.6 | 29.4 | 8.2 |
| 50/50 | 4.9 | 20.4 | 32.7 | 19.3 | 10.4 | 11.9 |
| 25/75 | 15.5 | 20 | 21.1 | 12.2 | 17.8 | 12.6 |

CONCLUSIONES

- Los porcentajes de absorción de agua más pobres fueron los de las IPN's con un contenido de PAA del 25%. Los porcentajes fueron mejorando al llegar a la relación con 50% de PAA y su valor máximo se situó en las IPN's con un 75% de PAA. Aún siendo el PAA un electrolito sus componentes no pudieron desarrollar el máximo grado de separación en presencia del agua. En otras palabras, las cadenas principales del PAA no pudieron apartarse o ionizarse con las moléculas de agua retenida en el polímero a consecuencia de la fase del PU. Altamente entrecruzado el PU resistió la entrada del agua que estuvo en contacto con la IPN.
- Sin embargo, durante las pruebas de resistencia química, el NaOH (10%) fue el solvente más agresivo debido al pH de la solución al hinchar las IPN's y fracturarlas de manera que fue imposible realizar las mediciones correspondientes. La única muestra (75% PAA y 1.5% NNMBA) que pudo ser pesada para la determinación del porcentaje de hinchamiento se encontró el porcentaje más elevado con un valor de 4427%. Confirmando que las variaciones de pH afectan el grado de hinchamiento de la fase PAA que resulta en la ionización de los grupos funcionales (OH) presentes en el sistema. El etanol fue el solvente más estable al hinchar las IPN's.
- Las IPN's sintetizadas con AC presentaron mejores porcentajes de absorción. El AC no es soluble en agua como la HEC. Pero este comportamiento se basa en el empleo de acetona como solvente en la síntesis de las IPN's. La acetona esta considerada un excelente solvente para el AC. La HEC se disuelve mejor en agua, pero esta poco pudo interactuar con la HEC debido a los entrecruzamientos del PU.
- El efecto del agente de entrecruzamiento NNMBA mostró un efecto moderado en una concentración de 2% en las IPN's. La explicación se encuentra en desarrollo de la estructura del PAA que puede presentar impedimento estérico con altas concentraciones de éste en la formulación de las IPN's (2.5%), mientras la

concentración más baja empleada (1.5%) tuvo mejores resultados solo en las relaciones 25/75 de PU/PAA.

- La aplicación de las IPN's sintetizadas en esta investigación no podrían ser consideradas en áreas médicas, ya que la característica de absorción es muy importante en este rubro.
- Las T_g 's del PU para las tres relaciones de IPN's tuvieron la tendencia de disminuir con la incorporación del PAA en los materiales. Lo que significó una mejora en las propiedades térmicas del PU. Sin embargo, el PAA registró disminución en los valores de T_g como resultado de la interpenetración de los dos polímeros en un mismo sistema. Los materiales mostraron dos temperaturas de transición vítrea y su dependencia en la composición de cada material.
- El análisis térmico por DMA arrojó para el PU un módulo de almacenamiento menor al del PAA por su naturaleza principalmente cristalina. El PU por su naturaleza elastomérica mostró primero el reblandecimiento de sus redes tridimensionales al iniciar el calentamiento de la muestra. El PAA requirió mayor cantidad de energía para alcanzar la zona hulosa y reblandecerse. Se cumplió para esta etapa de la caracterización otro rasgo de las IPN's al ser registrado el comportamiento viscoelástico de las dos fases en estos materiales. Por lo que al disminuir el PAA en cada relación de IPN's los módulos de almacenamiento también decayeron.
- Dos cocientes de $\tan \delta$ fueron observados como característica de la separación de fases ocasionada por la incompatibilidad del PU y el PAA. Las dos $\tan \delta$ registraron la presencia del componente al que pertenecían en cada material confirmando los resultados obtenidos mediante DSC con la aparición de dos T_g . El PU fue el elemento predominante, aún en las IPN's con 75% de PAA. Fenómeno ocasionado por la rápida formación de la red de PU que sirvió como soporte a la red del PAA en crecimiento. Y

debido a su origen amorfo, también estuvieron presentes pequeñas transiciones ocasionadas por cadenas laterales del PU.

- Estos resultados concuerdan con el concepto en que el módulo de almacenamiento representa la parte sólida del material, por lo que el PAA tiene una mayor capacidad de absorción de energía que la del PU la cual es ahora proporcionada a las IPN's al estar ambos polímeros formando sistemas únicos.
- La degradación de las IPN's mediante TGA, tuvo lugar por etapas, eliminación de humedad y monómero residual, degradación de cadenas laterales y reacomodos de cadenas perdiendo peso, para finalmente alcanzar una depolimerización. El proceso de degradación más importante tuvo lugar en la etapa intermedia de la degradación térmica en el intervalo de 300 a 400°C donde las mayores pérdidas de peso tuvieron lugar.
- Estos resultados confirman la información obtenida por DSC y DMA con la presencia de por lo menos dos especies en los materiales estudiados.
- La absorción del grupo isocianato $-NCO$ a 2270 cm^{-1} desapareció al tiempo que el grupo $-OH$ del aceite de ricino/derivados de celulosa también desaparece para la síntesis del PU. De la misma manera para el PAA la señal de la banda a 3500 cm^{-1} que corresponde al grupo $-OH$ libre desaparece al entrecruzarse con la NNMBA y la señal de metileno aparece sobrepuesta a 2911 cm^{-1} con la señal del metileno del PU. Con esto se establece la reacción de los grupos $-OH$ presentes con el isocianato para formar el PU.
- Se detectó la señal característica para el AC con sobreposición con la señal del grupo carbonilo ($1725 - 1701\text{ cm}^{-1}$) del PU. Y fue encontrado para la HEC el pico característico a 1053 cm^{-1} . De manera que ambos derivados estaban presentes en los materiales.

- El PU y PAA no mostraron evidencia de monómero residual por lo cual se consideró que se llevó a cabo su polimerización y entrecruzamiento.
- Una superficie un tanto lisa y homogénea fue revelada en las relaciones con mayor contenido de PU con lo que se supuso que efectivamente el PAA estaba alojado en el PU. Al incrementarse el porcentaje de PAA en los materiales, la superficie empezó a volverse rugosa e irregular hasta que al llegar a un 75% de PAA la superficie mostró una discontinuidad de fase y el PAA mostró ser el soporte para la red del PU.
- Los materiales fueron hidratados para estudiar la estructura del PAA. El entramado de las dos redes fue más claro al hincharse la fase del PAA dejando ver pequeñas marcas en la superficie debidas a los espacios ocupados por el PU y que en estado hinchado mostraban la separación de ambos polímeros en un mismo material. Las pruebas de hinchamiento revelaron como las IPN's ganaban peso al retener en su estructura y las micrografías permitieron observar como la fase del PAA era modificada por el agua y que a la vez era impedida por la estructura del PU circundante, sustentando también la separación de fases.
- La dureza fue disminuyendo conforme la proporción del PU aumentó en los materiales. Se confirma que el PU al ser un polímero amorfo, es menos duro que el PAA de origen más cristalino. El efecto del NNMBA se volvió despreciable, mientras el peso molecular del PAA no se cuantificó para establecer su relación con estas pruebas; y se supuso tiene relación sobre las propiedades mecánicas de las IPN's. A medida que aumentaba el PAA en los materiales los valores iban en aumento tal como sucedió con los módulos de almacenamiento donde los valores más elevados eran para las IPN's con la mayor proporción de PAA.

- La hidrólisis enzimática se realizó con un comparativo de las áreas de las bandas del grupo carbonilo ($\sim 1732\text{ cm}^{-1}$) de los espectros de infrarrojo de las IPN's hidrolizadas por las enzimas y las muestras control se encontró una disminución de esta banda del carbonilo del PU. También sirvió de apoyo la medición del anillo aromático ($\sim 1530\text{ cm}^{-1}$) que permaneció sin cambios. Cabe mencionar que los porcentajes de degradación son referentes a bandas de absorción de espectros de infrarrojo y no a porcentajes en pérdida en peso. Esta disminución indica el rompimiento de las grandes cadenas del PU a cadenas más cortas.
- El empleo de materiales de origen orgánico como el aceite de ricino y derivados de celulosa, resultaron una buena opción en la síntesis de IPN's con enfoque a la degradación por medios orgánicos.

Según los resultados aportados por cada estudio, se puede concluir que se llevó a cabo la polimerización e interpenetración del PU y el PAA para la obtención de redes poliméricas interpenetradas, que en esencia resultan incompatibles para llevar a cabo una polimerización o compatibilización convencional. Se formaron de esta manera sistemas con propiedades mejoradas con el empleo de materiales de origen natural.

**REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Athawale, V. y Kolekar, S., “*Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and polymethyl methacrylate*”, *European Polymer Journal*, 34, 10. p. 1447 – 1451, 1998.
2. Baek, S.H. y Kim, B.K., “*Synthesis of polyacrilamide/polyurethane hydrogels by latex IPN and AB crosslinked polymers*”, Elsevier, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 220, Departament of polymer and engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, p. 191-198, South Korea, 2003.
3. Bartolotta, A. y col., “*Mechanical behavior of polycyanurate-polyurethane sequential full-interpenetrating polymer networks*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307 - 310, p. 698-704, 2002.
4. Bojanic, V. Jovanovic, S., Tabacovic, I., “*Synthesis and electrochemical of grafted copolymers of cellulose with 4-vinylpiridine, 1-vinylimidazole, 1-vinyl-2-pyrrolidinone, and 9-vinylcarbazole*”, *Journal of Polymer Science*, 60, p. 1719 - 1725, 1996.
5. Brandrup, J. y col., “*Polymer Handbook*”, II/2-69, 4th Edition, John Wiley, New York, 1999.
6. Brovko, O.O. y col., “*Dynamic mechanical studies of polyurethane-polyurethane semi-interpenetrating polymer networks filled with $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$* ”, *European Polymer Journal*, 35, p. 2045 – 2050, 1998.
7. Burugapalli, K y col., “*Interpenetrating polymer networks based on poly(acrylic acid) and gelatin. I: swelling and thermal behavior*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, p. 217 – 227, 2001.
8. Cabrera A. J. M. y col., “*Síntesis y caracterización de redes poliméricas simultáneamente interpenetradas (SINs) formadas por poliestireno y poliuretano obtenido a partir de polioliol-suspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca*”, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, 2007.
9. Cai, Y., y col., “*Microstructure - tensile relationships of polyurethane /poly(urethane-modified bismaleimide-bismaleimide) interpenetrating polymer networks*”, Elsevier, *Polymer*, 41, p. 5653 – 5660, 2000.

10. Calleja, B., F.J. y col., “*Structura-property relationships for cyanurate-containin, full interpenetrating polymer networks*”, Polymer, 41, p. 4699 – 4707, 1999.
11. Chiu H.C., y col., “*Synthesis and characterization of acrylic acid-containing dextran hydrogels*”, Polymer, 42, p. 1471 – 1479, 2000.
12. Christenson, E.M. y col., “*Enzymatic degradation of poly(ether urethana) and poly(carbonate urethane) by colessterol esterase*”, Biomaterials, 27, p. 3920 – 3926, 2006.
13. Das, B. y Chakraborty, D., “*Epoxy-poly(2-ethylhexyl acrylate) interpenetrating polymer networks morphology and mechanical thermal properties*”, Polymer Gels and Networks, 3, p. 197 – 208, 1995.
14. Das, D., Nayak, S.S., Das, S.K., Nayak, P.L., Lenka, S., “*Polymers from renewable resources: XXII: Studies on synthesis and thermal properties of interpenetrating polymers networks derived from castor oil-isophorone diisocyanate-cardanyl metacrylate/poly(cardanyl methacrylate)*”, Department of Chemistry, Ravenshaw College, Cuttack-753003 Orisa, India, Elsevier, Termochimia Acta, p. 101-107, 1997.
15. De Alva-Salazar, H.E., Tesis de Maestría, “*Estudio del efecto de la adición de polímeros naturales en la formulación de poliuretanos industriales*”, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero 1996.
16. Díez, E., Quijada, I., Frutos, P. and Barrales, M., “*Thermal properties of cross-linked poly(n-isopropylacrylamide) [p(n-ipaam)], poly(methacrylic acid) [p(maa)], their random copolymers [p(n-ipaam-co-maa)], and sequential interpenetrating polymer networks (IPNs)*”, 2667 Macromolecules 2002, Vol.,35, p. 2667-2675, Spain, 2002.
17. Domd, A. J. y col., Handbook of biodegradable polymers, Harwood Academic Publishers, p. 475, 1997.
18. Ebeuele, R.O., “*Polymer science and technology*”, CRC Press, USA, 2000.
19. Fainleib, A y col., “*Structure-thermal property relationships for polycyanurate-polyurethane linked interpenetrating polymer networks*”, Polymer Degradation and Stability, 76, p. 393 - 399, 2002.
20. Glass, J.E., “*Hydrophilic polymers, performance with enviromental acceptability*”, American Chemical Society (ACS), Advances in Chemistry Series 248,

- Washington, 1996.
21. Gum, W. F., y col., "*Reaction polymers, chemistry, technology, applications, markets*", Hanser Publishers, Germany, 1992.
 22. Hourston, D.J., Song, M., Schafer, F.U., Pollock H.M., 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.
 23. Hourston. D. J. y col., "*TMXDI-based poly(ether urethane)/polystyrene interpenetrating polymer networks: 1. Morphology and thermal properties*", Polymer, Vol. 39, No. 15, p. 3311 - 3320, 1998.
 24. 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.
 25. Hsieh, T., y col., "*Interpenetrating polymer networks of 2-hidroxyethyl methacrylate terminated polyurethanes and polyurethanes*", Elsevier Science Ltd., Polymer 40, p. 3153 – 3163, 1999.
 26. Huang, J. y Zhang, L., "*Effects of NCO/OH molar ratio on structure and properties of graft-interpenetrating polymer networks from polyurethane and nitrolignin*", Elsevier Science, Polymer 43, p. 2287-2294, 2002.
 27. Jiménez, A., y Zaikov, G.E., "*Polymer analysis and degradation*", Nova, Science Publishers Inc., 2000.
 28. Klemm, D., Philipp, B. Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., "*Comprehensive cellulose chemistry*", WILEY-VCH, Fundamentals and Analytical Methods, Vol., I, II, 1st Reprint, Germany, 2001.
 29. Klempner, D. and Frisch K.C., "*Advances in interpenetrating polymer networks*", Polymer Technologies, Vol. I, Lancaster, Pensilvania, 1989.
 30. Labow y col., "*Human macrophage-mediated biodegradation of polyurethanes: assessment of candidate enzyme activities*", Biomaterials, 23, p. 3969 – 3975, 2002.
 31. Lee y col., "*Interpenetrating polymer network hydrogels based on poly(ethylene glycol) macromer and chitosan*", Carbohydrate polymers, 41, p. 197 - 205, 2000.

32. Lee, W.F. y Chen, Y.C., “*Preparation of reactive mineral powders used for poly(sodium acrylate) composite superabsorbents*”, Journal of Applied Polymer Science, 97, p. 855 – 861, 2005.
33. Lipatov, Y.S. y col., “*Effect of compatibilizing compounds on the viscoelastic properties of interpenetrating polymer networks*”, Polymer, 40, p. 7083 – 7087, 1999.
34. Lu, Y. y Zhang, L., “*Morphology and mechanical properties of semi-interpenetrating polymer networks from polyurethane and benzyl konjac glucomannan*”, Polymer 43, p. 3979 – 3986, 2002.
35. Lu, Y., y col., “*Effects of secondary structure on miscibility and properties of semi-IPN from polyurethane and benzyl konjac glucomannan*”, Polymer 44, p., 6689 – 6696, 2003.
36. Mano, J.F. y col., “*Effects of moisture and degradation time over the mechanical dynamical performance of starch-based biomaterials*”, Journal of 8, p. 2345 – 2357, Applied Polymer Science, 2000.
37. Meseguer D.J.M. y col., “*Miscibility of poly(butyl acrylate) – poly(butyl methacrylate) sequential interpenetrating polymer networks*”, Macromolecules, 34, p. 5525 – 5534, 2001.
38. Nabeth, B. and Pascualt, J. P., Dusek, K., “*concept of hard clusters in the interpenetration of thermal and mechanical properties of polyurethane and polyurethane acrylate networks*”, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 34, p. 1031 - 1054, Czech Republic, 1996.
39. Natchimuthu, N. y col., “*Interpenetrating polymer networks of cellulose nitrate and castor oil based polyurethanes – development and characterization*”, Journal of Applied Polymer Science, 41, p. 3059 – 3068, 1990.
40. Odian, George, “*Principles of Polimerization*”, Wiley - Interscience Publications, Third Edition, p. 137 - 138, 1991.
41. Oertel, G., “*Polyurethane Handbook, Chemistry - Raw Materials - Processing Application - Properties*”, Hanser Publishers, 2nd Edition, New York, 1993.
42. Ohlsson B., Hassander H., and Tornell B., “*Blends and thermoplastic interpenetrating polymer networks of polypropylene and polystyrene-block- poly(ethylene-stat-*

- butylene)-block-polystyrene triblock copolymer. I:morphology and structure-related properties*", 510 Polymer Engineering And Science, 36, 4, Lund, Sweden, February, 1996
43. Olvera, V, 2003, Tesis de maestría, "*Estudio comparativo de una red polimérica interpenetrada a partir de poliuretano-almidón y metilmetacrilato*", DEPI del ITCM, 2003.
44. Painter, P.C. y Coleman, M.M., *Fundamentals of Polymer Science an Introductory Text*, Technomic Publishing Company, Capt. 2, 1994.
45. Parizel, N., Meyer, G., Weill G., "*morphologies of semi and full interpenetrating polymer networks by nuclear magnetic resonance relaxation times*", Elsevier Science Ltd., Polymer, Vol., 36, p. 2323 -2330, France, 1994.
46. Parizel, N., Meyer, G., Weill, G., "*Nuclear magnetic resonance lineshape studies of interpenetrating polymer networks*", Vol. 32, N. 12, Butterworth Heinemann Ltd, Polymer, p. 2495-2502, France, 1993.
47. Pittman, C.U. y col., "*Mechanical and viscoelastic properties of semi-interpenetrating polymer networks of poly(vinyl chloride)/thermosetting resin blends*", Polymer Engineering and Science, 40, 6, p. 1405 – 1413, 2000.
48. Plastics (I) D 256 – D 2343, "*Annual Books of ASTM Standards*", 08.01, ASTM, 1994.
49. Prashantha, K y col., "*Interpenetrating polymer networks based don polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Shyntesis, chemical, mechanical and thermal properties*", Bull. Mater. Sci.,24, 5, p. 535 - 538, 2001.
50. Ramis, X y col., "*Polyurethane-unsaturated polyester interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical thermal behaviour*" Polymer, 42, p. 9469 – 9479, 2001.
51. Rivera-Armenta, J.L., Tesis de Doctorado, "*Síntesis y caracterización de espumas de poliuretano a partir de celulosa funcionalizada*", División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero 2002.
52. Rodríguez, F., Principios de Sistemas de Polímeros, El Manual Moderno, México, D.F., p. 41, 1984.

-
-
53. Rubber, natural and synthetic-general test methods; carbon black, “*Annual Books of ASTM Standards*”, ASTM 09.01, 1994.
 54. Schulz, M. and Frisch H. L., “*Microphase separation transition in uniform deformed interpenetrating polymer networks*”, *Computacional and Theoretical Polymer Science*, Vol. 7, N. 2, Great Britain, p. 85 – 94, 1997.
 55. Seymour, R. B., Carraher, C. E., “*Introducción a la química de los polímeros*”, Editorial Reverté, España, 1995.
 56. Siddaramaiah y col., “*Interpenetrating polymer networks from castor oil-based polyurethane and polystyrene*”, *Polymer Degradation and Stability* 63, p. 305 - 309, 1999.
 57. Siddaramaiah, T.J., “*Synthesis and characterization of polyaniline filled PU/PMAA interpenetrating polymer networks*”, *European Polymer Journal*, 39, p. 569 - 578, 2003.
 58. Sperling, L. H. “*Interpenetrating polymer networks and related materials*”, Plenum Press, Chpt. 1, 1981.
 59. Sperling, L.H., “*Introduction to physical polymer science*”, John Wiley & Sons, Inc., 2nd Edition, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, p. 48, 1992.
 60. Stevens, P.M., “*Polymer chemistry an introduction*”, Oxford University Press, USA, Third edition, 1999.
 61. Stile, R.A. y Healy, K.E., “*Poly (N-isopropylacrylamide)-based semi-interpenetrating polymer networks fro tissue engineering applications. 1 effects of linear poly(acrylic acid) chains on phase behavior*”, *Biomacromolecules*, 3, p. 591-600, 2002.
 62. Stile, R.A. y Healy, K.E., “*Poly(N-isopropylacrylamide)-based semi-interpenetrating polymer networks for tissue engineering applications. 1. effects of linear poly(acrylic acid) chains on phase behavior*”, *Biomacromolecules*, 3, p. 591 - 600, 2002.
 63. Tang y col., “*Enzyme induced degradation of polycarbonate-polyurethanes: dose dependence effect of cholesterol esterase*”, *Biomaterials*, 24, p. 2003 – 2011, 2003.
 64. Tang, D y col., “*Preparation, morphology, and mechanical properties of modified-PU/UPR graft-IPN nanocomposites with BaTiO₃ fiber*”, *Materials Chemistry and Physics*, 82, p. 73 – 77, 2003.

65. Vatalis, A.S. y col., “*Characterization of thermoplastic interpenetrating polymer networks by various thermal analysis techniques*”, *Thermochimica Acta*, 371, p. 87 – 93, 2000.
66. Vlad, S., y col., “*Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polysiloxane*”, *European Polymer Journal* 38, p. 829 – 835, 2002.
67. Walter, T y col., “*Enzymatic degradation of a model polyester by lipase from rhizopus delemar*”, *Enzyme and microbial technology*, 17, p. 218 – 224, 1995.
68. Widmaier, J.M. y Drillières, S., “*relationships between polymerization activating systems and viscoelastic properties of subsequent polyurethane/poly(tert-butyl acrylate) interpenetrating polymer networks*”, *J. Appl. Polym. Sci.*, John Wiley & Sons, Inc., p. 951-958, France, 1997.
69. Xie, H.Q. y Guo, J.S., “*Room temperature synthesis and mechanical properties of two kinds of elastomeric interpenetrating polymer networks based on castor oil*”, *European Polymer Journal*, 38, p. 2271 – 2277, 2002.
70. Zavala-Arce, R.E., Tesis de Doctorado, “*Síntesis de espumas de poliuretano a partir de poliols de fuentes naturales*”, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero 2003.
71. Zhang, L., y col., “*Biodegradability of regenerated cellulose films coated with polyurethane/natural polymers interpenetrating polymer networks*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, American Chemical Society, 38 (11), p. 4284 - 4289, 1999.

REFERENCIAS EN INTERNET

1. <http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/acroleina.htm>, 2007
2. CRC Press LLC, <http://plastics.about.com/library/glossary/i/bldef-i2865.htm>, Definition Copyright ©, 1989
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis, 2006
4. <http://es.wikipedia.org/wiki/Enzimas>, 2007
5. <http://food.orst.edu/gums/cellulose.html>, Oregon State University, 2003
6. <http://pslc.ws/spanish/vinyl.htm>, 1996
7. <http://waynesword.palomar.edu/plmar99.htm>, 1999

8. <http://www.angelfire.com/ult/bioquimicae07/intentocucs.html>, 2000
9. <http://www.bamm.net/acrylicacid.htm>, 2001
10. <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>, 1997
11. http://www.criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia/apunte_col.htm, 2000
12. <http://www.durometer.com/models.php?category=1500>, 2006
13. <http://www.ehu.es/biomoleculas/ENZ/ENZ.htm>, 2000
14. <http://www.encuentros.uma.es/encuentros76/polimeros.htm>, 2000
15. <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm>, American Fiber Manufacturers Association - Fiber Economics Bureau, Inc, Copyright 1997 - 2003
16. http://www.goodfellow.com/csp/active/STATIC/S/Acetato_de_Celulosa.HTML, 2006
17. <http://www.intertek-cb.com/newsitetest/news/tgathermogravimetry.shtml>, 2006
18. <http://www.monografias.com/trabajos12/enzim/enzim.shtml>, 1997
19. <http://www.plasma.kth.se/~olsson/castor.html>
20. <http://www.poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter1/15Polyester.htm>, 2002
21. <http://www.poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter2/213organometallic.htm>
22. <http://www.psrc.usm.edu/macrog/cell.htm>
23. <http://www.psrc.usm.edu/macrog/cell.htm>, Department of Polymer Science, University of Southern Mississippi, Copyright ©1995, 1996
24. <http://www.psrc.usm.edu/macrog/dsc.htm>, 2005
25. <http://www.psrc.usm.edu/spanish/acrylate.htm>, 1996
26. <http://www.psrc.usm.edu/spanish/urethane.htm>, 2006
27. <http://www.sbu.ac.uk/water/hycel.html>, LTSN Bioscience Contributor, SCILINKS From NSTA, 2002
28. <http://www.sigmaladrich/Brands/Aldrich/.html>, 2005
29. <http://www.specialchem4adhesives.com/tc/tackifiers/index.aspx?id=dma>, 2007
30. <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=10&n=1&lid=1>, 2006
31. Miracle ATR – Fast and easy IR sampling, 2007