

# **EFFECTO DE LA FUNCIONALIDAD DE LA POLICAPROLACTONA EN REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPN's) A PARTIR DE POLIURETANO/POLICAPROLACTONA/POLIESTIRENO (PU/PCL/PS)**

E. F. Rubio Cruz, B. E. Moreno Martínez, A. M. Mendoza Martínez (\*), R. C. Antonio Cruz,  
T. J. Szymanski Ramírez, M. Martínez Martínez.

División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero,  
J. Rosas y J. Urueta s/n col. Los Mangos, 89440 Cd. Madero, Tamaulipas, México

## **INTRODUCCIÓN**

Las redes poliméricas interpenetradas (IPN's) son materiales plásticos resistentes, utilizados en la elaboración de compuestos susceptibles a la corrosión, productos deportivos, electrónicos, en arquitectura, transportación, agricultura, aplicaciones eléctricas y químicas, etc. El entrecruzamiento químico que ocurre en la formación de una red puede ser definido como una unión covalente entre monómeros que tienen una funcionalidad mayor de dos, por lo que los segmentos de las cadenas se extienden hacia otros sitios de entrecruzamiento, formando así una red polimérica. La combinación física y química de dos o más polímeros de estructuras diferentes provee una ruta conveniente en la modificación de sus propiedades para encontrar aplicaciones específicas. Esto facilita el procesamiento y puede impartir flexibilidad, fuerza al impacto, fuerza tensil, resistencia química, resistencia al fuego y otras propiedades. Las propiedades físicas de los polímeros combinados, dependen de las propiedades de los polímeros y en la forma en que éstos son combinados [1]. Las IPN's, se distinguen de otros sistemas multifase por su estructura única bicontinua, formados idealmente por dos polímeros entrecruzados que son conectados íntimamente pero no enlazados químicamente y puede ser definida como una combinación íntima de dos o mas polímeros, en donde cada uno se encuentra en forma de red y al menos uno ha sido polimerizado en presencia de la red del otro [2]. Existen dos métodos de obtención de una red. En una síntesis secuencial, el polímero A es hinchado en presencia del monómero B y con un agente de entrecruzamiento, B es polimerizado. En una síntesis simultánea, los monómeros A y B son entrecruzados y polimerizados de manera que no se interfiere en la polimerización. De esta manera, la mezcla mecánica y copolimerización, representan en las IPN's un tercer mecanismo por el cual diferentes polímeros pueden ser combinados [3].

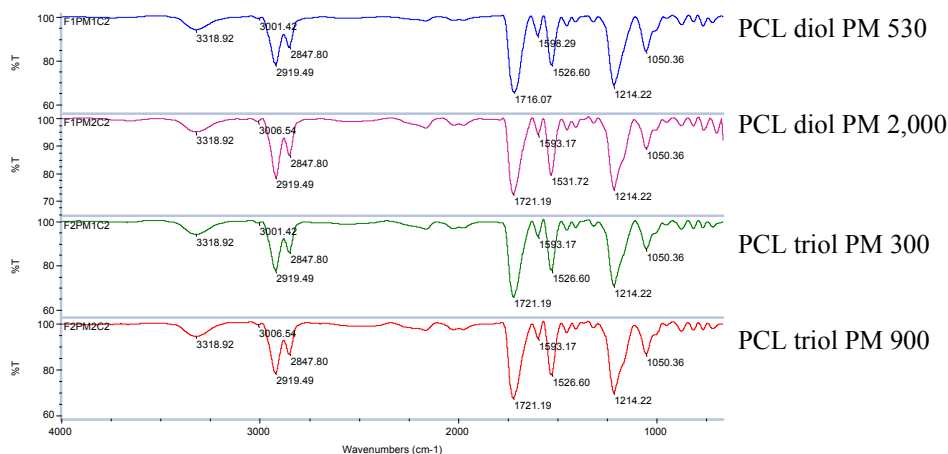
El objetivo del presente trabajo es el de estudiar el efecto de la funcionalidad de la policaprolactona (PCL), empleada como polímero degradable en la síntesis de una IPN, formada también con la ayuda de otros dos polímeros, el poliuretano y el poliestireno formando el sistema (PU/PCL/PS) en tres diferentes relaciones (25/75, 50/50 y 75/25). La IPN se sintetizó por el método simultáneo, encontrando las condiciones óptimas de preparación de la red y caracterizándola mediante las técnicas de: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR); Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y por pruebas mecánicas. Además se tomaron algunas muestras para realizar pruebas de degradación; una de ellas consistió en simular un medio ambiente a nivel laboratorio (composta), dejando las muestras por un período de 61 días de exposición (2 meses), también se empleó una técnica ASTM aplicándolo a la relación 50/50, las muestras se expusieron a bacterias aerobias por un período de tiempo de 14 días, posteriormente se evaluaron para observar si había ocurrido una degradación.

## METODOLOGÍA

Las policaprolactonas que se utilizaron en este trabajo son de distintos grados y son las siguientes: PCL de funcionalidad diol PM promedio de 530, PCL de funcionalidad diol PM promedio de 2,000, PCL de funcionalidad triol PM promedio de 300 y PCL de funcionalidad triol PM promedio de 900; se agregaron en tres diferentes concentraciones (una baja, una media y una alta) además de los siguientes reactivos, el toluendiisocianato (TDI), un poliol natural (aceite de ricino), el catalizador (DBTDL), el monómero de estireno (S), el entrecruzante (DVB) y como iniciador (1,1'-azobis(ciclohexancarbonitrilo)), todos estos reactivos se mezclaron con un agitador mecánico a una velocidad fija por 2 min. en un reactor de vidrio, la mezcla se agregó en una charola de aluminio, la cual se colocó en una estufa de vacío con entrada y salida de un gas inerte (Nitrógeno), la temperatura se mantuvo fija durante un período de 72 hrs. (3 días) en condiciones de temperatura y humedad controladas. Terminado el tiempo de reacción se les dio un tratamiento a las muestras para remover el monómero sin reaccionar (S) en una columna de extracción SOXHLET, utilizando como solvente al ciclohexano. Posteriormente se caracterizaron mediante las técnicas antes mencionadas. Una de las pruebas de degradación se llevó al cabo aplicando una técnica ASTM designación D 5247-92, la cual consiste en preparar un medio de cultivo y posteriormente esterilizarlo, en el cual se pone en contacto al material sintetizado con la bacteria *Streptomyces*. La evaluación de la prueba se realizó por pérdida de peso y pérdida en sus propiedades mecánicas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se observan los cuatro espectros infrarrojos característicos del sistema semi-IPN (PU/PCL/PS) utilizando las cuatro policaprolactonas.

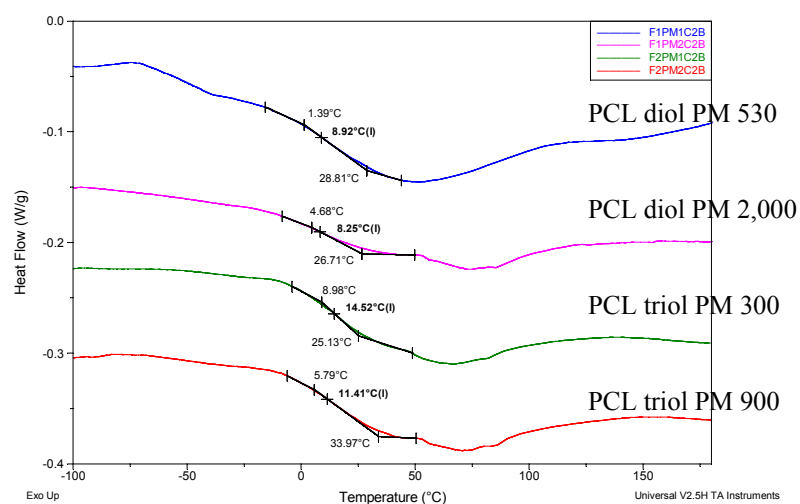


**Figura 1.** Espectros infrarrojos característicos de la semi-IPN del sistema (PU/PCL/PS), mostrando la concentración intermedia de la relación 50/50 (PU/PS).

En el cual se observa a los  $3318\text{ cm}^{-1}$  la presencia de una flexión correspondiente a la absorción de un enlace N-H, la cual es una asignación típica de los grupos uretano, un pequeño pico se puede apreciar a  $3006\text{ cm}^{-1}$ ; esto es debido a un estiramiento asimétrico correspondiente al grupo de hidrocarburos aromáticos C-H, seguido por dos bandas características de los grupos metilos  $\text{-CH}_3$  y metilenos  $\text{-CH}_2\text{-}$  los cuales aparecen a los 2919 y  $2847\text{ cm}^{-1}$ , una banda larga y muy bien definida aparece a los  $1721\text{ cm}^{-1}$  atribuido al grupo

carbonilo C=O, en la región de los  $1593\text{ cm}^{-1}$  se encuentra un estiramiento simétrico correspondiente al enlace N-H, la siguiente banda que aparece a los  $1526\text{ cm}^{-1}$  es debido a la flexión del enlace N-H y el estiramiento C-N del grupo C-N-H. Por último, las dos bandas que se encuentran a los  $1214$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$  son por los enlaces del grupo éter C-O y el enlace C-O-C respectivamente. Este análisis se puede apreciar en los cuatro espectros IR, mostrados en esta figura y donde se puede comprobar la presencia de los tres polímeros empleados, el PU, la PCL y el PS.

Los termogramas que se observan en la figura 2 son del sistema semi-IPN, en el cual se observa la aparición de una sola temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en el rango de  $0$ - $50^\circ\text{C}$  para las cuatro muestras, después de esta transición podemos distinguir una temperatura de relajación ( $T_g$  de relajación). En la tabla 1 se muestran las  $T_g$ 's obtenidas para todas las muestras, observando el efecto de la adición de la PCL el cual ocurre a bajas concentraciones.



**Figura 2.** Termograma característico de la semi-IPN del sistema (PU/PCL/PS), mostrando la concentración intermedia de la relación 50/50 (PU/PS).

**Tabla 1.** Efecto de la PCL en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en  $^\circ\text{C}$ .

RELACIÓN (PU/PS)	CONCENTRACIÓN PCL	DIOL		TRIOL	
		ca 530	ca 2,000	ca 300	ca 900
25/75	C <sub>1</sub>	-1.84	4.30	24.99	10.71
	C <sub>2</sub>	1.58	19.00	12.99	4.52
	C <sub>3</sub>	7.09	6.75	14.77	7.89
50/50	C <sub>1</sub>	4.47	22.56	23.29	13.38
	C <sub>2</sub>	8.92	8.25	14.52	11.41
	C <sub>3</sub>	5.24	11.18	16.21	23.36
75/25	C <sub>1</sub>	22.57	19.65	15.13	8.08
	C <sub>2</sub>	3.39	14.58	18.68	17.34
	C <sub>3</sub>	16.29	13.82	13.51	5.07

La tabla 2 presenta los valores de pérdida de peso en las muestras, las cuales se sometieron a microorganismos mixtos presentes en la composta, se observa que las muestras de funcionalidad diol presentan más pérdida que las de funcionalidad triol debido a que estas ultimas se encuentran más entrecruzadas y resulta más difícil que los microorganismos la ataquen. En la tabla 3 se observan los resultados de pérdida en propiedades mecánicas de las muestras que se expusieron a la bacteria *Streptomyces*, la cual atacan a la cadena del polímero provocando posibles fracturas en la misma, lo cual se ve reflejado en los resultados.

**Tabla 2.** Porcentaje de pérdida de peso después de dos meses de exposición.

RELACIÓN (PU/PS)	CONCENTRACIÓN PCL	DIOL		TRIOL	
		<i>ca 530</i>	<i>ca 2,000</i>	<i>ca 300</i>	<i>ca 900</i>
50/50	C <sub>2</sub>	2.43	3.20	1.04	1.35
75/25	C <sub>2</sub>	1.14	1.56	1.39	2.63

**Tabla 3.** Resultados de las pruebas mecánicas después de la degradación por *Streptomyces*.

RELACIÓN (PU/PS)	MUESTRA	DEFORMACIÓN (%)	DEFORMACIÓN (%)	MÓDULO DE YOUNG (MPa)	MÓDULO DE YOUNG (MPa)
		Inicial	Final	Inicial	Final
50/50	diol 530	58.88	67.35	21.81	20.24
	diol 2,000	41.54	53.32	30.54	27.80
	triol 300	67.06	70.58	17.90	15.51
	triol 900	43.33	70.85	31.25	24.75

## CONCLUSIONES

El efecto del polímero degradable (PCL) ocurre a concentraciones bajas; se obtuvo un sistema semi-interpenetrado (PU/PCL/PS) por el método simultáneo, ya que solo se observa una sola Tg en los termogramas la cual aparece justo en medio de donde deberían aparecer las Tg's de los homopolímeros (PU/PS), además de una relajación (Tg de relajación). Los resultados de las pruebas de degradación (composta y técnica ASTM) muestran que se obtuvo un material parcialmente biodegradable.

## AGRADECIMIENTOS

Al consejo del sistema nacional de educación tecnológica (COSNET) por el apoyo brindado para la realización de este trabajo, mediante el convenio clave 598.02-PI, a la secretaria de educación pública (SEP) por la beca otorgada y por el uso de sus instalaciones, a las industrias Primex y Dynasol así como a la UNAM, por el apoyo otorgado para las caracterizaciones de las muestras.

## REFERENCIAS

- [1] Kroschwitz, J. I.; En "Encyclopedia of polymer science and engineering CONCISE"; Printed in the United States of America; p. 65, 890-897, 1112; (1990).
- [2] Sperling, L. H.; En "Interpenetrating polymer networks and related materials"; Ed. Plenum Press; New York; (1981).
- [3] Rodríguez, F.; En "Principios de sistemas de polímeros"; Ed. Manual moderno; p. 23, 24, 41; (1984).