

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GELES A BASE DE HIDROXIPROPIL CELULOSA (HPC) Y ÁCIDO ACRÍLICO (PAA) POR RADICALES LIBRES

**A. B. Morales Cepeda^{1*}, C. F. Castro Guerrero¹, R. Antonio Cruz¹, M. Martínez
Martínez¹, A. Mendoza Martínez¹, J. M. Cruz Gómez².**

^{1*} *División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. J. Rosas y
J. Ureta s/n Col. Los Mangos. Cd. Madero, Tamaulipas, C. P. 89440, México.*

² *Universidad Nacional Autónoma de México. Insurgentes Sur s/n Cd. Universitaria, Cd. de México,
México D. F..*

Abstract- Los geles son materiales que absorben y desorben agua u otro solvente hinchándose en el proceso. Algunos geles se fabrican con materiales naturales para asegurar su biodegradabilidad, con esto se contribuye a combatir la contaminación. La síntesis de un hidrogel a partir de AA/HPC se realiza en un reactor especial bajo una atmósfera de nitrógeno con agitación constante. El solvente utilizado fue metanol y se utilizan entrecruzantes específicos para mejorar las propiedades del material como son hinchamiento y fuerza, la concentración de los entrecruzantes se estudió para determinar la ideal. La polimerización del PAA es mediante radicales libres con temperatura mayor a 60°C. Los geles con relación de monómeros 50/50 han probado tener mayor grado de hinchamiento. Los espectros IR muestran que los grupos funcionales de ambos monómeros están presentes y sugieren un buen entrecruzamiento de ambos. La DSC muestra la temperatura de transición vítrea de los compuestos la cual fue de alrededor de 76°C para los compuestos con mayoría de PAA y cerca de 35°C para el resto.

Introducción

Los geles son materiales con la capacidad de absorber y ceder líquidos, como agua, e hincharse y encogerse en el proceso (Rivas-Orta, 2003), sus aplicaciones son muy amplias, algunas son materiales médicos, materiales para la agroindustria, lentes de contacto suaves e implantes, extracción de solventes, pañales desechables, etc.

Muchos geles se sintetizan a partir de materiales no biodegradables, por lo que se contribuye a la contaminación del medio ambiente. Actualmente la investigación de los geles debe enfocarse a producir materiales biodegradables y de este modo disminuir el daño al medio ambiente. Esto implica la utilización de materiales naturales, a base de recursos naturales, los cuales son biodegradables.

Una forma de obtener un gel biodegradable es combinar un material sintético y uno derivado de un material natural, de esta forma se obtiene un polímero con las características tanto del material sintético como del natural, de forma combinada y así se logra hacer biodegradable al material sintético.

Por lo tanto, éste trabajo tiene la finalidad de combinar un material sintético, y uno derivado de un material natural (celulosa), para la síntesis de un gel de hidroxipropil celulosa y poliácido acrílico (HPC / PAA). Con esto se pretende sintetizar un material que tenga utilidad y que sea biodegradable, es decir, que no contamine.

Los geles constan de una parte hidrofílica y una hidrofóbica. La primera de ellas es soluble en agua y es responsable de la absorción y desorción del vital elemento; la parte hidrofóbica es insoluble en agua, aunque puede ser soluble en otros solventes, y se encarga de evitar que el gel se diluya en agua, de asegurar su fijación en ciertos medios (como los

liposolubles) y de absorber otros solventes. En este material el PAA es el hidrofóbico (aunque su monómero, el ácido acrílico sí lo es) y la HPC es el hidrofílico, aunque no lo es a mas de 45°C (www.sigmaaldrich.com). Se ha estudiado el uso de la HPC con el fin de desarrollar músculos artificiales (Hinkley, Gehrke, 2003) utilizando divinil sulfona como entrecruzante.

El gel PAA / HPC consta de un material sintético y un derivado de otro natural. El PAA es el sintético y la HPC es un derivado de celulosa, por lo que le confiere cierta biodegradabilidad (Klemm, 2001).

Los geles se entrecruzan para mejorar sus propiedades y aumentar el porcentaje de absorción de agua.

Sección Experimental

La mezcla de gel se prepara utilizando metanol (Fermont, 99%) como solvente de una manera secuencial.

En un reactor de cuatro bocas de vidrio se agrega metanol bajo una atmósfera de nitrógeno (Gaona y col., 2002; Luzardo y col., 2003), después se le agrega la HPC (Aldrich, mol wt=10⁵) bajo agitación constante. Una vez que se ha diluido la HPC se agrega el ácido acrílico (Aldrich, 99%) en la cantidad deseada con suma precaución y manteniendo la atmósfera inerte de nitrógeno. Después se procede a la polimerización del ácido acrílico, agregándose el iniciador, persulfato de potasio (KPS) y se eleva la temperatura del reactor a 60°C y se mantiene constante por tres horas con agitación. El curado se realiza a temperatura ambiente y posteriormente los hidrogeles se lavan con agua destilada para eliminar los residuos de AA no reaccionado

Inmediatamente después se procede al entrecruzamiento de los materiales, el cual se realiza simultáneamente a la polimerización del ácido acrílico. Se agregan los entrecruzantes, los cuales son N,N'-metilén bis acrilamida (N,N'-MBAm, Aldrich, 99%) para el ácido acrílico y divinil sulfona (DVS, Aldrich, 97%) para la hidroxi propil celulosa. El entrecruzamiento es catalizado en medio ácido (ver tabla 1)

Tabla 1- Relaciones de entrecruzantes.			
Entrecruzante	Porcentajes:		
N,N'-MBAm	0.1% (base)	0.2%	0.05%
DVS	1.8% (base)	3.6%	0.9%

Una vez que comienzan la polimerización y el entrecruzamiento se deja que se lleven a cabo los procesos por tres horas a 60°C bajo agitación constante. Después se procede a sacar la muestra del reactor. Ésta se deja secar en cajas Petri a temperatura ambiente. Una vez secas las muestras se pesan y se enjuagan con agua destilada, para eliminar no reaccionados.

El parámetro a medir del hidrogel es el porcentaje de hinchamiento, el cual se mide bajo la siguiente fórmula (Park y col., 2000):

$$P = \frac{P_A - P_0}{P_0} * 100$$

donde:

P = porcentaje de hinchamiento.

P_A = peso del gel mojado (cantidad de agua absorbida por el gel).

P_0 = peso del gel seco.

Las pruebas de hinchamiento se realizaron agregando agua al inicio de ésta y cada vez que se ha absorbido el agua agregada y pesando el gel constantemente hasta saturación. El periodo de mayor absorción de agua es durante las primeras 12 horas de empezada la prueba.

Los geles sintetizados se caracterizaron mediante FTI y DSC. La caracterización mediante FTIR se realizó mediante el método KBr con un espectrómetro de T F marca Perkin Elmer modelo Spectrum One mediante la técnica de pastilla. La caracterización mediante DSC se realizó con un rango de temperatura de 0 – 150°C con una velocidades de calentamiento de 10°C en incremento y 5°C en decremento; la marca del aparato TA Instruments modelo 2010.

Resultados

Síntesis:

Los geles sintetizados presentan una superficie homogénea, con tonalidades conferidas por los monómeros. Los geles son flexibles. Se hicieron dos muestras de cada concentración.

Durante la síntesis la HPC mostró ser insoluble a más de 45°C en agua, y la temperatura de reacción para los geles propuesta (y verificada) es de 60°C, debido al iniciador, KPS. Otro problema adicional a la síntesis fue el tiempo de secado del gel, mayor a dos semanas utilizando agua. Se investigó en la literatura la solubilidad de la HPC, y se encontró después de estudiar los parámetros de solubilidad (Brandrup y col., 1999) que el metanol es el mejor solvente para la reacción ya que no presenta problemas de solubilidad respecto a ningún componente a cualquier temperatura, con lo que se favorece también la polimerización del ácido acrílico.

Los geles sintetizados se hicieron con dos diferentes entrecruzantes para la HPC: GA y DVS. El entrecruzante más utilizado para los derivados de celulosa es el glutaraldehído (Park y col, 2000) por lo cual se probó en esta síntesis pero al diluirse fácilmente el gel de 100% HPC en agua se optó por cambiar a DVS (Hinkley, Gehrke, 2003), el cual es específico para la HPC, lo cual mejoró sus propiedades (ver tabla 2).

Hinchamiento:

Al hacérseles las pruebas de hinchamiento absorbieron agua, algunos en mayor medida que otros. El hinchamiento máximo superó el orden de 450% peso.

En la tabla 2 se muestran los resultados para la concentración base.

Tabla 2.- Relación de los geles sintetizados con concentración base.						
Identificación de la muestra	% wt AA	% wt HPC	ent. AA	Ent. HPC		Hinchamiento a la 24 horas (% wt)
			% wt MBAm	ent.	% wt	
PAA/HPC 90/10	90	10	0.1 %	DVS	1.8 %	200 %
PAA/HPC 70/30	70	30	0.1 %	DVS	1.8 %	120 %

PAA/HPC 50/50	50	50	0.1 %	GA	1 %	130 %
PAA/HPC 50/50	50	50	0.1 %	DVS	1.8 %	400 %
PAA/HPC 30/70	30	70	0.1 %	DVS	1.8 %	190 %
PAA/HPC 25/75	25	75	0.1 %	GA	1 %	170 %
PAA/HPC 10/90	10	90	0.1 %	GA	1 %	250 %
PAA/HPC 10/90	10	90	0.1 %	GA	1 %	200 %
100% HPC	0	100	0 %	GA	1 %	180 %
100% HPC	0	100	0 %	DVS	1.8 %	230 %
Nota: ent. = entrecruzante.						

La tabla 2 resume los resultados de hinchamiento de los geles propuestos para la concentraciones base. El gel de HPC absorbe 230 % en peso, mientras que el gel de 50% de HPC absorbe 450%, esto indica que el ácido acrílico favorece a esta propiedad.

En los geles con concentración doble de DVS se tuvo un rendimiento menor, ya que aumentó la rigidez del sistema y con ellos disminuyó su capacidad para absorber agua (ver figura 4 y tabla 4).

Como puede verse la mayoría de los porcentajes de hinchamiento tuvo una absorción de entre 150 y 200%. Los geles de HPC puro tuvieron una leve mejoría en los porcentajes de absorción de agua.

Tabla 4.- Relación de los geles sintetizados						
Identificación de la muestra	% wt AA	% wt HPC	Ent. AA	Ent. HPC		Hinchamiento a la 24 horas (% wt)
			% wt MBAm	Ent.	% wt	
PAA/HPC 90/10	90	10	0.1 %	DVS	3.6 %	190 %
PAA/HPC 50/50 A	50	50	0.1 %	DVS	3.6 %	140 %
PAA/HPC 50/50 B	50	50	0.1 %	DVS	3.6 %	135 %
PAA/HPC 30/70 A	30	70	0.1 %	DVS	3.6 %	145 %
PAA/HPC 30/70 B	30	70	0.1 %	DVS	3.6 %	190 %
PAA/HPC 10/90 A1	10	90	0.1 %	DVS	3.6 %	140 %
PAA/HPC 10/90 B2	10	90	0.1 %	DVS	3.6 %	190 %
PAA/HPC 10/90 C2	10	90	0.1 %	DVS	3.6 %	180 %
100% HPC A1	0	100	0 %	DVS	3.6 %	280 %
100% HPC B1	0	100	0 %	DVS	3.6 %	215 %
100% HPC C2	0	100	0 %	DVS	0.09 %	220 %
Nota: ent. = entrecruzante.						

Caracterización:

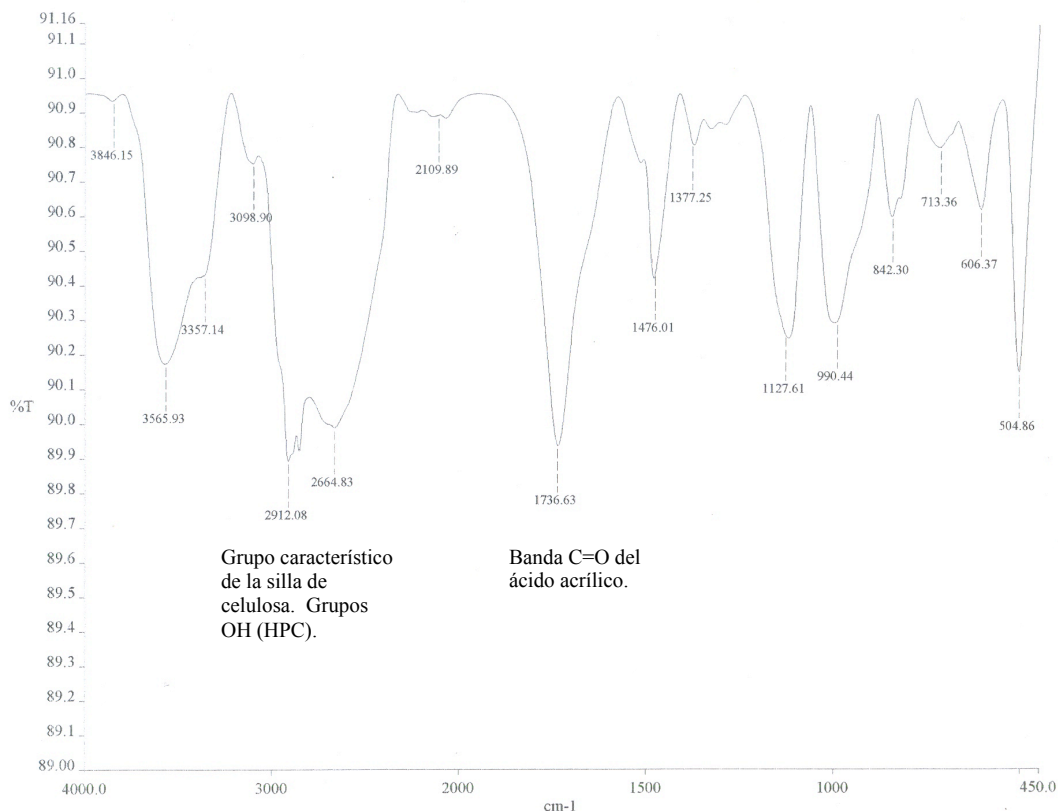


Figura 2.- Espectro IR de muestra PAA /HPC 50/50 B con MBAm y DVS como entrecruzantes a la concentración base de ellos (0.1 y 1.8% respectivamente).

En la figura 2 puede verse el espectro FTIR de la muestra PAA/HPC 50/50. La banda ancha cerca de los 3500 cm^{-1} es característica de los derivados de la celulosa y reflejan la configuración de silla de los mismos. La banda fuerte cerca de los 1750 cm^{-1} es característica del ácido acrílico, ya que se trata de una flexión C=O.

La caracterización mediante DSC demostró que por encima de los 200°C los geles empiezan a ablandarse, indicando la descomposición de los mismos. La tabla 3 resume las temperaturas de transición vítrea para los geles con la concentración base de los entrecruzantes.

Tabla 3.- Temperaturas de transición vítrea (T_g) de los geles de AA/HPC.	
Relación AA/HPC	T_g
100/0	76°C
90/10	70°C
70/30	35°C
50/50	35°C

Conclusiones:

Los geles AA/HPC han probado absorber agua y desorberla. Los FTIR sugieren que se tiene un buen entrecruzamiento.

Experimentalmente los geles que están cerca de la relación de monómeros 50/50 han tenido un mejor desempeño que los demás, esto pudiera deberse a un equilibrio de los monómeros. Las concentraciones con mayor contenido de ácido acrílico (como las B, cuya relación es de PAA/HPC 90/10) difícilmente absorben agua debido al carácter hidrofóbico del gel puro entrecruzado, esto puede tener como causa la rigidez del material. Los geles con mucha concentración de HPC (como los geles PAA/HPC 10/90 y PAA/HPC 0/100) se terminan por diluirse en el agua cuando se les agrega mucho agua. El rendimiento de los geles disminuyó en general al aumentarse la concentración de DVS (entrecruzante para la HPC), con esto la capacidad de absorción de agua disminuyó a la mitad en la muestra 50/50 con respecto a los geles sintetizados con la concentración base de DVS.

Se sugiere utilizar las concentraciones de 50/50 y cercanas, ya que han probado absorber más agua en cualquier condición. Una sugerencia es que a esta concentración las partes dan sus mejores propiedades. Como ya se ha dicho las concentraciones con mayor contenido de PAA pobremente absorben agua ya que son muy rígidas, y las que tienen más HPC se diluyen en agua. Las concentraciones intermedias no serían tan rígidas, ya que tienen HPC que ablanda el material y aumenta la absorción de agua y el material no se diluiría en el solvente ya que la rigidez del gel de PAA ayuda a anclar el material entre sí.

Agradecimientos

Al CONACYT por su beca de estudios número 181581. A DGIT por el financiamiento con clave UR612. Al ITCM por permitir el uso de sus instalaciones.

Referencias

1. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke in *Polymer Handbook*; Ed. John Wiley and Sons Inc.; P. VI-198 (1999).
2. Escobar J. L., García D. M., Valerino A., Zaldivar D., Katime I.; “Influencia de la Temperatura y la Composición en el Proceso de Hinchamiento en Hidrogeles de Poli-(N-Isopropilacrilamida-co-N,N Dimetilacrilamida)”;*Revista Iberoamericana de Polímeros*, Vol. 3(1); (2001).
3. Hinkley J. A., Gehrke S. H.; “Tensile Properties of a Cellulose Ether Hydrogel”; *NASA Langley Technical Reports Server*; PP 1 – 19; (2003).
4. Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W.; *Comprehensive Cellulose Chemistry*; Ed. Wiley-VCH; Vol 2, 234 – 249; (2001).
5. Luzardo-Álvarez A., Otero-Espinar F. J., Blanco-Méndez J.; “Elaboración de Hidrogeles de Ácido Poliacrílico. Estudios Preliminares de Hinchamiento”; *VI Congreso de la Sociedad Española de Farmacia Industrial y Galénica; Tecnología Farmacéutica*; PP 103 – 105; (2003).
6. Park J. S., Park J. W., Ruckenstein E.; “Thermal and Dynamic Mechanical Analysis of PVA/MC Blend Hydrogels”; *J. Appl Polymer Sci*; Vol. 42, 4271 – 4280; (2000).

7. Rivas-Orta, Valeria; Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química; I. T. C. M.; (2003).
8. www.sigmaaldrich.com