

Síntesis y caracterización de una red semi-interpenetrada de poli (3-hidroxibutirato) y acrilamida obtenida por polimerización de injerto radio-inducido.

González-Torres Maykel ¹, González-Perez Manuel, Perez-González Arllene M.

Universidad Popular Autónoma de Puebla

21 Sur 1103, Colonia Santiago, C.P. 72410 Puebla, Puebla, México

Reyes Cervantes Eric

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Prolongación de la 24 Sur y Ave San Claudio. Ciudad Universitaria, Puebla, Pue, México

Silvia G. Solís-Rosales

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 14

C.P. 25250 Saltillo, Coahuila, México

(Recibido: 26 de enero de 2011; Aceptado: 08 de agosto de 2011)

El polihidroxibutirato (PHB) es un polímero obtenido de bacterias. En este trabajo se reporta la síntesis de un hidrogel basado en una red semi-interpenetrada (IPN, por sus siglas en inglés) de poli (3-hidroxibutirato) y acrilamida en medio acuoso. La síntesis se llevó a cabo por el método de copolimerización por injerto radio-inducido de irradiación simultánea, utilizando radiaciones gamma de ⁶⁰Co. Se realizó el estudio de hinchamiento y el comportamiento térmico del material por medio de las pruebas de absorción, calorimetría diferencial de barrido y análisis termo-gravimétrico. De acuerdo con los resultados obtenidos el comportamiento térmico del PHB no es afectado de forma significativa por la formación del IPN. Adicionalmente se realizó el análisis por espectroscopia infrarrojo para verificar la formación del hidrogel. El análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió determinar las características morfológicas del material y evidenciar la presencia de un hidrogel. El material obtenido resultó ser menos cristalino que el material de partida.

Palabras clave: Poli (3-hidroxibutirato); Acrilamida; Red semi-interpenetrada; Biomateriales

Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) is a polymer obtained by bacteria. Semi-interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel of bacterial poly (3-hydroxybutyrate) and acrylamide were prepared by the radiation induced graft copolymerization reaction. It was chosen the simultaneous ⁶⁰Co gamma irradiation technique. The swelling and thermal behaviors of the hydrogel were studied by means of swelling tests, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyses. According to the results the thermal behavior of PHB is not significantly affected by the IPN's formation. In addition fourier transform infrared studies were performed in order to demonstrate the IPN's synthesis. On the other hand, scanning electron micrograph analyses were carried out to study the IPN's morphology. The IPN's degree of crystallinity decreased with respect to PHB.

Keywords: Poly(3-hydroxybutyrate); Acrylamide; Semi-interpenetrated network; Biomaterials

1. Introducción

Durante la última década el poli (3-hidroxibutirato) (PHB) ha llamado la atención de varios grupos de investigación por ser un material biocompatible y biodegradable obtenido por bacterias [1,2]. Este material polimérico es un termoplástico con propiedades físicas similares al polipropileno [3], y resulta muy atractivo para aplicaciones biomédicas [4].

Las mayores deficiencias del homopolímero, o sea del poli (3-hidroxibutirato), radican en su moderada hidrofobicidad, fragilidad e inestabilidad térmica [1,2]. Sin embargo, estas propiedades pueden ser modificadas mediante el injerto o enlace químico de moléculas más hidrofílicas que el PHB a la cadena carbonada del homopolímero, por medio de reacciones de copolimerización de injerto inducido por radiaciones gamma o la formación de redes poliméricas semi-interpenetradas. [5, 6].

Los hidrogeles se forman por entrecruzamiento, ya sea físico o químico, de redes interpenetradas tridimensionales capaces de retener grandes cantidades de agua y al mismo tiempo mantener su tamaño. Existen reportes de varios trabajos investigativos relacionados con la obtención de IPNs con características adecuadas para su aplicación en la biomedicina [7-11].

Jianyuan Hao y colaboradores [7] estudiaron la formación de redes semi-interpenetradas de polihidroxibutirato con polietilenglicol para mejorar las propiedades mecánicas del PHB. Otros autores han reportado la incorporación del monómero ácido acrílico en un hidrogel de poliacrilamida utilizando sales de potasio como iniciadores para mejorar las características hidrofílicas del IPN [9]. Ping y colaboradores obtuvieron fibras semi-interpenetradas utilizando glutaraldehidos y acrilamida. El hidrogel resultante mostró una excelente capacidad de atrapar en sus cavidades las enzimas b-galactosidazas, permitiendo una

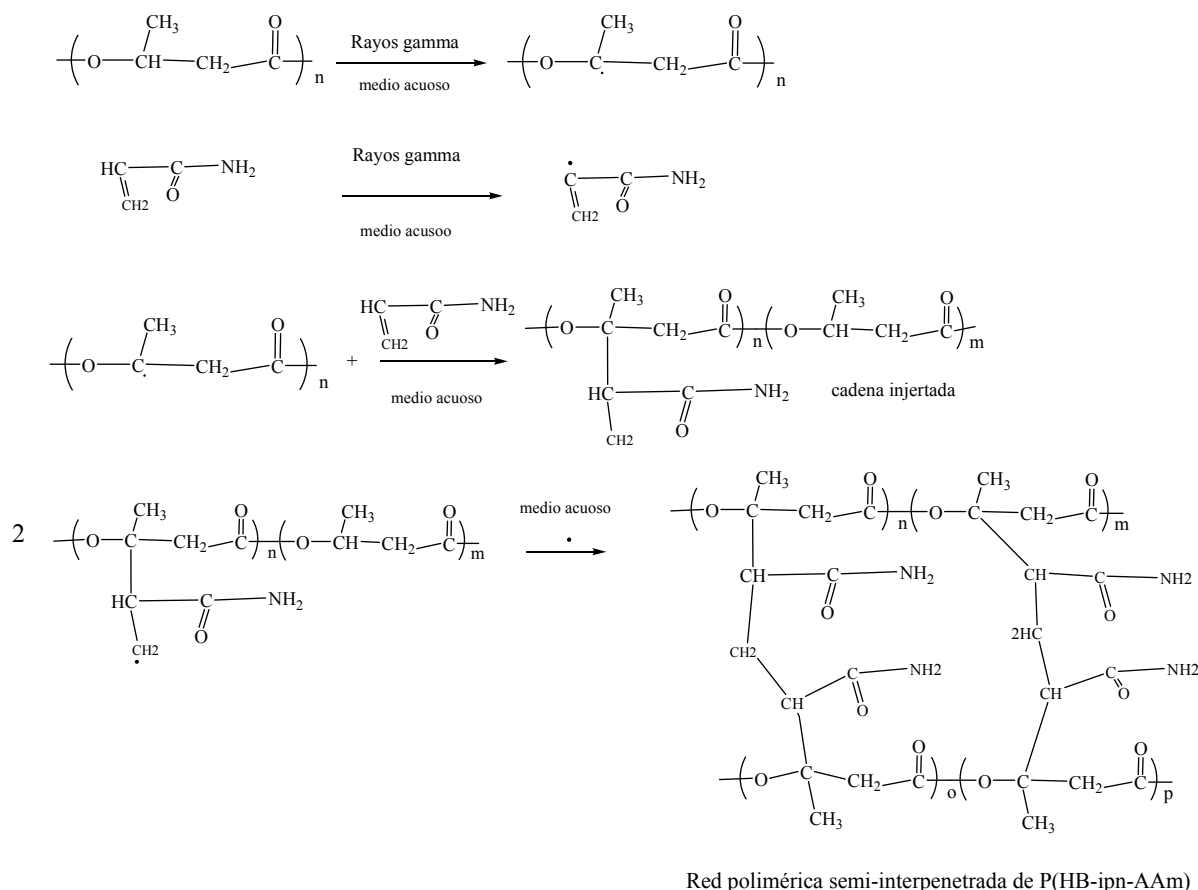


Figura 1. Reacción de obtención del P (HB-ipn-AAm)) obtenido por copolimerización de injerto radio-inducido de la acrilamida en el PHB utilizando agua como disolvente.

difusión eficiente de sustrato, así como la liberación controlada del mismo al medio externo. [8,9].

La Figura 1 muestra el esquema propuesto de la síntesis de la red polimérica semi-interpenetrada P (HB-ipn-AAm). La formulación de la estructura propuesta está justificada por las evidencias experimentales obtenidas por Sevilla y colaboradores y la experiencia de nuestro grupo de investigación en la copolimerización por injerto de moléculas hidrofílicas en el PHB [12-15].

Estas evidencias indican que las moléculas de PHB se excita en la presencia de radiaciones gamma para formar radicales estables en los sitios metínicos y metílicos de la cadena carbonada, pero la molécula de PHB presenta un radical mucho más estable en el carbono terciario. Como consecuencia las cadenas injertadas de la molécula de acrilamida podrían realizar reacciones de terminación por acoplamiento o bismutación y terminar formando estructuras como la propuesta. Es importante señalar que la estructura propuesta es solo un ejemplo de acuerdo con las evidencias experimentales que ya tenemos. Sin embargo la reacción es bastante más compleja al punto que ningún autor ha reportado la estructura completa de una red semi-interpenetrada por la complejidad de estas reacciones en cuanto a su estructura.

Entre las características de estos materiales (IPNs) se encuentran la baja tensión de interface y las propiedades hidrofílicas, que les permiten un sinnúmero de aplicaciones en la biotecnología y en la biomedicina incluyendo su uso como materiales cromatográficos, matrices para electroforesis, portadores para la inmovilización de moléculas y el cultivo de células. Su característica esencial como material polimérico entrecruzado es la insolubilidad e infusibilidad. Sin embargo los resultados dependerán del nivel de entrecruzamiento. Mientras más entrecruzamiento más insoluble y más infusible. Si el entrecruzamiento es bajo se pueden detectar puntos de fusión del polímero lineal que se entrecruza.

Tabla 1. Parámetros termodinámicos del PHB y el P (HB-ipn-AAm).

Polímero	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)
PHB	94.28	97.43	112	170.23
P(HB-ipn-AAm)	15.68	48.63	4.28	142 148.61

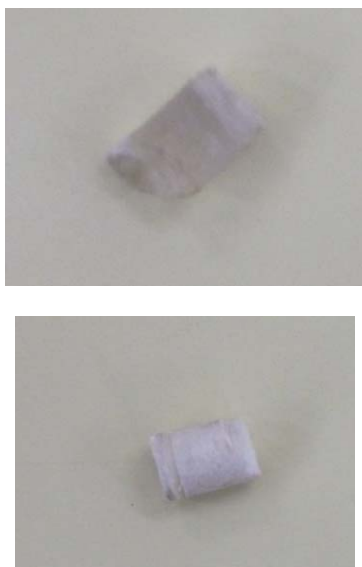


Figura 2. Fotografía digital del (AAM-hyd-H₂O) (arriba) y del (P(HB-ipn-AAm)) (abajo) obtenido por copolimerización de injerto radio-inducido de la acrilamida en el PHB utilizando agua como disolvente

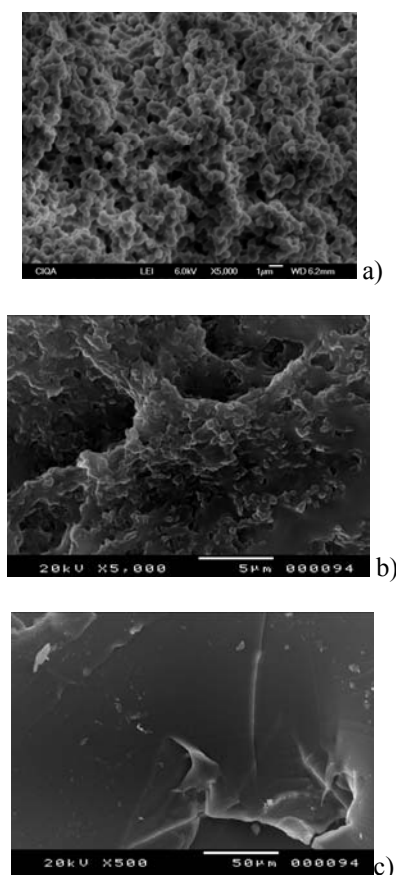


Figura 3. a) Micrografías Electrónicas de Barrido PHB, b) P(HB-ipn-AAm), c) (AAM-hyd-H₂O).

Flavia y colaboradores investigaron la obtención de una red polimérica semi-interpenetrada utilizando radiaciones gamma de ^{60}Co y PHB como polímero base. Este grupo de investigación realizó una investigación similar a la nuestra. Sin embargo, en su trabajo ellos utilizan como monómero el polietilenglicol diacrilato por sus propiedades de absorción y no la acrilamida que es el monómero que utilizamos en nuestro trabajo. El PHB fue utilizado en forma de filme (películas) y no en forma de polvo como hacemos mención en nuestra investigación. Por otra parte se utilizó nitrógeno líquido para eliminar el oxígeno de las muestras a irradiar, mientras que en nuestro trabajo utilizamos una bomba de alto vacío para el sellado de las ampollitas. Por último la tasa de dosis utilizada fue de 0.5 kGy/h, mucho menor que la tasa de dosis utilizada en nuestro trabajo (1.62 kGy/h). Las dosis utilizadas también fueron mucho más altas las nuestras, con valores de hasta 100 kGy [16]

El presente trabajo reporta la formación de una red semi-interpenetrada de la acrilamida en el PHB por el método de copolimerización por injerto radio-inducido, utilizando radiaciones gamma de ^{60}Co (por el método de la irradiación simultánea) lo que constituye su mayor novedad y relevancia. En este método la cadena carbonada del polímero es irradiada al vacío en presencia del monómero en un medio acuoso. El propósito de entrecruzar la acrilamida en el PHB es aumentar las características hidrofílicas de este material.

2. Parte experimental

Para la síntesis del hidrogel de PHB inter-penetrado por acrilamida (P (HB-ipn-AAm)) se utilizó PHB suministrado por el Instituto de Investigaciones Tecnológicas de São Paulo, Sección Biotecnológica, Brasil. El mismo fue purificado por precipitación en etanol de una solución de cloroformo. La acrilamida, de laboratorios Merck, fue previamente purificada por el método de recristalización.

El experimento de irradiación se llevó a cabo en ampollitas selladas al vacío a temperatura ambiente. La mezcla de 200 mg de PHB, 1 g de acrilamida y 1 mL de agua destilada, como disolvente, fue sometida a una dosis de radiación de 10 kGy, en una fuente de rayos gamma de ^{60}Co , con una tasa de dosis de 1.62 kGy/h.

La caracterización térmica del P (HB-ipn-AAm) obtenido por reacción inducida por radiaciones gamma se llevó a cabo mediante el análisis termogravimétrico (ATG) en un equipo Q500TA Instruments, a una tasa de calentamiento de 10 °C /min en atmósfera de nitrógeno. El peso de las muestras utilizadas fue de 5 mg y el rango de temperaturas varió de 50 a 600 °C.

Además también se realizaron mediciones por calorimetría diferencial de barrido (CDB), en un TA Instruments 2920 en atmósfera de nitrógeno. En los experimentos de CDB, al inicio, la muestra fue calentada de -30 a 180 °C (primer barrido térmico), a una velocidad de calentamiento de 10 °C /min, y se mantuvo a 180 °C por algunos minutos. Luego de eliminar la historia térmica del

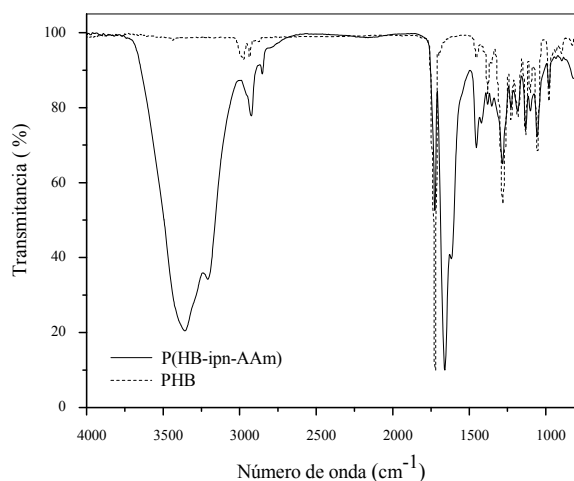


Figura 4. Infrarrojo del PHB y P(HB-ipn-AAm).

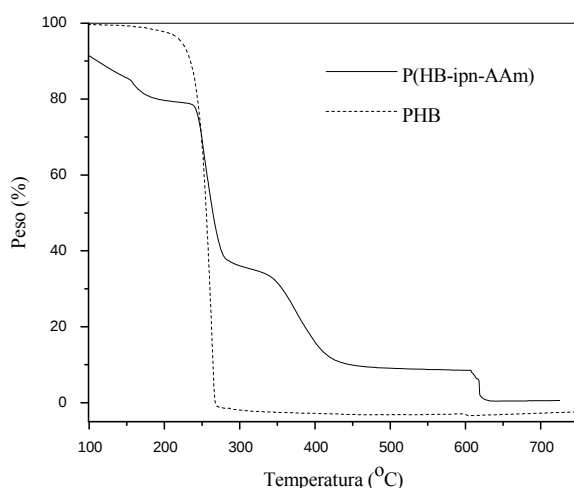


Figura 5. ATG del PHB y P (HB-ipn-AAm).

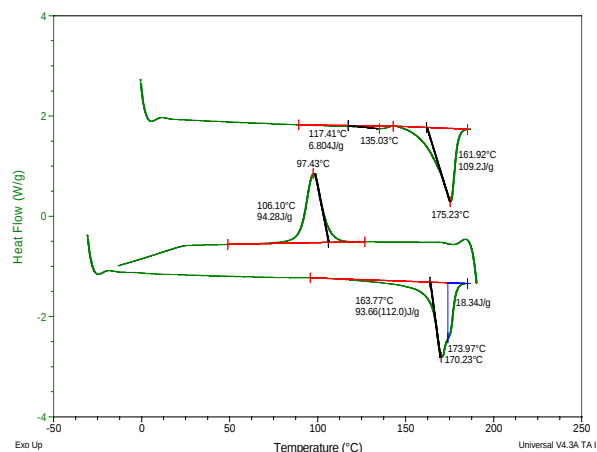


Figura 6. Curva de calorimetría diferencial de barrido del PHB.

material (La historia térmica es un término utilizado en ingeniería de polímeros para designar cuantas veces o qué tanto se ha procesado un polímero), la muestra se enfrió a -30°C ($-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), y finalmente se calentó de -30 a 180°C a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (segunda barrida térmica). La entalpía y la temperatura de transición se determinaron a partir de los picos endotérmicos y exotérmicos de la segunda barrida.

Los espectros de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se midieron en modo de transmitancia, en el rango de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ y con resolución 4 cm^{-1} . Para ello se utilizó un espectrómetro Nicolet MAGNA 50. La zona de corrimiento de muestras del equipo fue equipada con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) que contiene un cristal de Germanio (número de serie del dispositivo: ACJ9300125) con el propósito de obtener espectros de transmitancia y absorbancia. Se tomaron aproximadamente dos miligramos de muestra. La muestra estaba en forma de sólido seco. Se realizaron 50 scans/min a una resolución de 4 cm^{-1} .

Los cambios en el grado de cristalinidad fueron observados por espectroscopia infrarrojo con transformada de fourier. Se analizó el inverso de la intensidad relativa de la banda a 1185 cm^{-1} , la cual expresa la mayor diferencia en intensidad entre los estados cristalinos y amorfos del PHB. Se definió el índice de cristalinidad (CI) como

$$CI(\%) = \frac{A_{\text{CH}_3}}{A_{\text{C-O-C}}} = \frac{A_{1382\text{cm}^{-1}}}{A_{1185\text{cm}^{-1}}} \quad (1)$$

Donde A_{CH_3} es el valor de la intensidad (absorbancia) de la banda 1382 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de doblaje ($\delta(\text{CH}_3)$), la cual no es sensible a los cambios de cristalinidad; y la $A_{\text{C-O-C}}$ es el valor de la intensidad (absorbancia) a 1185 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de los grupos ésteres. La primera banda (1382 cm^{-1}) es insensible a los cambios de cristalinidad mientras que la segunda banda (1185 cm^{-1}) es muy sensible a estos cambios que ocurren en la cristalinidad del material en estudio (polihidroxialcanoatos (PHA) y sus derivados) [17]. El criterio de cristalinidad (CI) no es una medida absoluta del grado de cristalinidad, pero es un criterio de comparación de gran utilidad práctica [18].

Las propiedades morfológicas del P (HB-ipn-AAm) se estudiaron mediante un equipo JEOL JSM 5400. Se ocuparon electrones secundarios a 20 KeV . Las muestras fueron cubiertas con Au para su análisis y la distancia focal fue de 18 mm . De forma complementaria, las muestras se fotografiaron con una cámara digital convencional Fujifilm Finepix AV de 12 megapíxeles.

Para el estudio de hinchamiento se sumergió el IPN en agua bidestilada por dos horas y media. El exceso de agua se removió con un papel de filtro. El peso de las muestras fue medido en intervalos de tiempo de 2 min hasta que el peso se mantuvo constante. El porcentaje de absorción se calculó usando la relación:

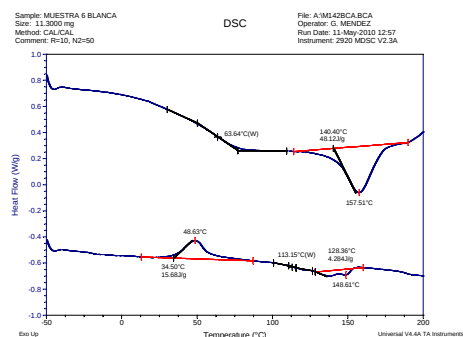


Figura 7. Curva de calorimetría diferencial de barrido del P (HB-ipn-AAm).

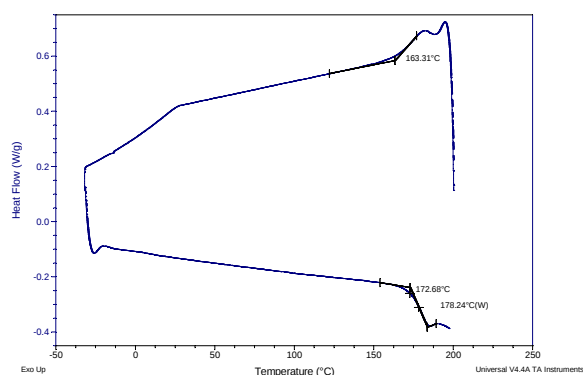


Figura 8. Curva de calorimetría diferencial de barrido de la acrilamida irradiada.

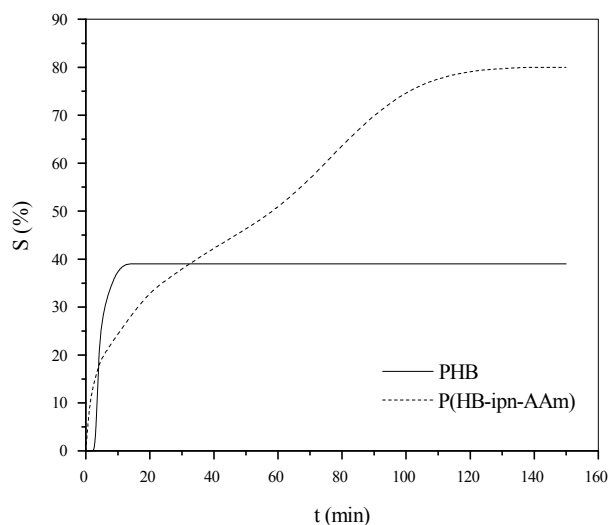


Figura 9. Estudio de hinchamiento del PHB y el P (HB-ipn-AAm).

$$S(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde m_0 y m representan el peso en gramos del polímero seco y embebido en agua, respectivamente. Para efectos de comparación, en todos los casos se realizaron los estudios de las propiedades del PHB.

3. Resultados y discusión

Se realizaron experimentos de síntesis por copolimerización de injerto radio-inducido del monómero acrilamida por el método de irradiación simultánea, utilizando radiaciones gamma de ^{60}Co y diferentes disolventes (metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, cloroformo y agua) y el PHB como polímero base. De los primeros cinco disolventes utilizados en la síntesis se obtuvieron copolímeros por injerto, los cuales fueron reportados [19]. Cuando se utilizó agua como disolvente se obtuvo cualitativamente un resultado diferente. Los copolímeros por injerto (productos de la reacción) mostraron una sola fase, mientras que en los experimentos donde se utilizó agua como disolvente mostraron dos fases bien definidas. Otra diferencia importante es que los productos obtenidos cuando se utilizó agua como disolvente mostraron comportamiento elástico (con apariencia similar a una goma de la silicona).

En la fase inferior se obtuvo la red semi-interpenetrada que a partir de ahora llamaremos P (HB-ipn-AAm), compuesta por un polímero lineal: en este caso el polihidroxibutirato (PHB), el monómero acrilamida (AAm) y agua como disolvente. En este trabajo se hará mayor énfasis en este producto (P (HB-ipn-AAm)) ya que el hidrogel de acrilamida y agua obtenido en la fase superior de este experimento, ya ha sido reportado y no constituye un resultado importante.

Entonces, de acuerdo a lo anteriormente dicho, en la fase superior se obtuvo un hidrogel de AAm y agua al que llamaremos a partir de ahora (AAm-hyd-H₂O) y lo utilizaremos para criterio comparativo con el IPN. El IPN obtenido reportado en este trabajo es una muestra representativa de un conjunto de 15 muestras con el fin de garantizar la repetibilidad del experimento.

3.1 Análisis morfológico

Los materiales obtenidos en el experimento donde se utilizó agua como disolvente, que son los objetos de estudio de esta investigación, presentaron forma de goma como se había dicho anteriormente. La fase superior (AAm-hyd-H₂O) se observó en forma de una goma transparente, mientras que la fase inferior (P (HB-ipn-AAm)) se observó como una goma de color blanco. Cuando decimos goma hacemos una similitud a una gelatina (silicona). Con esa consistencia descrita, de forma irrevocable, no podría ser la mezcla de agua y acrilamida, o la mezcla de PHB y acrilamida, sino la evidente formación de un nuevo material polimérico.

La Figura 2 muestra fotografías tomadas a estas fases mencionadas, con una cámara digital convencional

Fujifilm. Como se puede observar tenemos materiales de naturaleza diferente.

Para realizar un análisis morfológico más riguroso se utilizó la micrografía electrónica de barrido (MEB). Sin embargo como estos son materiales poliméricos compuestos fundamentalmente por cadenas carbonadas, fue muy difícil obtener imágenes nítidas, lo que se reportaron las mejores imágenes que se obtuvieron luego de haber hecho el barrido en todos los aumentos posibles, las cuales no tienen las mismas características pero son representativas del material en estudio.

La Figura 3 presenta las morfologías de la superficie del PHB (polvo) (ver (a) en Figura 3), la IPN (P (HB-ipn-AAm)) (ver (b) en Figura 3), y el hidrogel (AAM-hyd-H₂O) (ver (c) en Figura 3). Se pueden observar con claridad las diferencias entre los materiales poliméricos. La superficie del PHB se muestra con cavidades y poros bien definidos y regulares, y una estructura uniforme. La muestra (AAM-hyd-H₂O) se muestra totalmente lisa y sin porosidad, morfología característica de la poliacrilamida. Sin embargo el P (HB-ipn-AAm) muestra algunas zonas lisas y otras zonas porosas; las zonas porosas muestran irregularidades, ya sean poros pequeños y regulares como los del PHB o poros de gran tamaño y cavidades al azar, destacando que la poliacrilamida está embebida en la cadena carbonada del PHB creando una estructura interesante de poros retenidos por el enrejado molecular de la poliacrilamida y sitios internos de injerto que sostienen dicha estructura.

3.2. Análisis por espectroscopia infrarrojo

La técnica de espectroscopia infrarrojo fue utilizada para verificar la formación de la red semi-interpenetrada en P(HB-ipn-AAm). En la Figura 4 se observan bandas características del PHB: las vibraciones de valencia $\nu(\text{C}=\text{O})$ en la región $1600\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$, centrada en 1725.41 cm^{-1} ; las bandas de valencia C-O-C en la región $1280\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, específicamente en 1184.39 cm^{-1} , 1228.03 cm^{-1} y 1282.35 cm^{-1} , y la banda de doblaje $\delta(\text{CH}_3)$ centrada en 1380.13 cm^{-1} . Además se observan las bandas características de la AAm que se entrecruzó: los picos centrados en 3344.80 cm^{-1} y 3197.32 cm^{-1} corresponden a la vibración de valencia simétrica y anti-simétrica del enlace -N-H; la señal en 1665.22 cm^{-1} corresponde al grupo carbonilo de la poliacrilamida; el pico en 1453.40 cm^{-1} corresponde a la vibración de doblaje de NH ($\delta(\text{NH})$); además se detecta un solapamiento de las bandas OH con las NH₂ en los 3500 cm^{-1} . No se encontró evidencias de la existencia de monómero acrilamida. Estas evidencias se refieren al doble enlace de la acrilamida (1608 cm^{-1}) correspondiente a la vibración de valencia $\text{C}=\text{C}$.

3.3. Análisis de la cristalinidad del material

Es obvio que si el PHB es un material semi-cristalino, al reaccionar por medio de una reacción de copolimerización por injerto radio-inducido se vea afectada la cristalinidad del material, ya que es bien conocido que el PHB reacciona primeramente por su parte amorfa la cual conforma hasta el 40 % del material y luego de acuerdo a las características del tipo de reacción puede llegar a afectar las zonas cristalinas. Para verificar esto experimentalmente se calcularon los índices de cristalinidad de PHB y de los dos materiales obtenidos (P (HB-ipn-AAm) y AAM-hyd-H₂O), encontrándose el siguiente resultado.

$$A_c \langle \text{PHB} \rangle = \frac{A_{\gamma\text{CH}_3}}{A_{\gamma\text{C-O-C}}} = \frac{A_{1382\text{cm}^{-1}}}{A_{1185\text{cm}^{-1}}} = 0.0717 / 0.105789 = 0.68 = 68\%$$

$$A_c \langle \text{PHB} - \text{ipn} - \text{AAm} \rangle = \frac{A_{\gamma\text{CH}_3}}{A_{\gamma\text{C-O-C}}} = \frac{A_{1382\text{cm}^{-1}}}{A_{1185\text{cm}^{-1}}} = 0.0717 / 0.1698 = 0.42 = 42\%$$

$$A_c \langle \text{AAM} - \text{hyd} - \text{H}_2\text{O} \rangle = \frac{A_{\gamma\text{CH}_3}}{A_{\gamma\text{C-O-C}}} = \frac{A_{1382\text{cm}^{-1}}}{A_{1185\text{cm}^{-1}}} = 0.0717 / 0.687 = 0.10 = 10\%$$

El resultado obtenido es una disminución de la cristalinidad de la red polimérica semi-interpenetrada y del hidrogel formado con respecto al PHB. La P(HB-ipn-AAm) disminuyó su valor a 42% mientras que el hidrogel tuvo un índice de cristalinidad de 10 %. Esto quiere decir que en la formación de la red polimérica aún conserva cierta cristalinidad no afectando la totalidad de la cadena carbonada del PHB. Sin embargo el hidrogel aunque tiene determinada organización estructural es prácticamente amorfo.

Utilizar alguna otra técnica adicional para calcular la cristalinidad sería innecesario ya que la calorimetría diferencial de barrido (ver posteriormente) también ofrece evidencia de que el material obtenido es definitivamente menos cristalino que el material de partida. Es importante puntualizar que el cálculo del índice de cristalinidad realizado en el hidrogel, es solo por criterio comparativo ya que al no ser un derivado de PHA los valores obtenidos del CI no corresponden a valores que miden la cristalinidad de este material. Por otra parte determinar la cristalinidad de este producto no es objeto de esta investigación.

3.4. Análisis calorimétrico

La Figura 5 ilustra el análisis termogravimétrico del PHB y el P (HB-ipn-AAm). El análisis se llevó a cabo para mostrar la diferencia en el comportamiento térmico del PHB y el producto obtenido y realizar el cálculo de la composición de la red polimérica semi-interpenetrada. La curva ATG del IPN muestra tres pasos en la curva suave de pérdida de peso, debido a que las descomposiciones del PHB y la PAAm entrecruzada tienen mecanismos diferentes. El primer paso corresponde al PHB con un 44 % en composición y el segundo paso a la PAAm entrecruzada con un 26 % de composición. El otro 30 % se atribuye a productos de la radiólisis como glicoles,

cadena carbonada de bajo peso molecular y subproductos del entrecruzamiento que tienen una fuerte resistencia a la temperatura. En este caso, estamos en presencia de una goma con características similares a un copolímero por injerto.

Es importante destacar que realizar el análisis por separado del IPN o la mezcla (blenda) entre el PHB y la acrilamida (o poliacrilamida) en iguales proporciones a las obtenidas, ofrecerá un resultado similar o al menos las diferencias no serán significativas, ya que esta técnica no tiene la sensibilidad de detectar los enlaces que se crean en una red polimérica semi-interpenetrada. Para poder determinar esas diferencias utilizamos la calorimetría diferencial de barrido. La termo-gravimetría es una técnica que nos posibilita determinar qué porcentaje de poliacrilamida forma parte de la red polimérica semi-interpenetrada o el copolímero por injerto que se obtiene como producto de una reacción química.

Las propiedades térmicas del IPN fueron investigadas por calorimetría diferencial de barrido, con el objetivo de demostrar la formación del nuevo material. La Figura 6 muestra el termograma del nuevo material; de los resultados se obtuvo que el IPN mostró picos binodales a 142 °C y 148,61 °C con respecto al punto de fusión del PHB (175,23 °C). En la segunda corrida térmica se observó que la temperatura de cristalización cambió su valor de 97,4 °C (PHB) a 48,63 °C (P(HB-ipn-AAm)) y la entalpía de cristalización (ΔH_c) cambió su valor de 94,28 J/g (PHB) a 15,68 J/g (P(HB-ipn-AAm)).

El termograma del producto P(HB-ipn-AAm) muestra desdoblamiento en la región de la fusión, con valores por debajo de la temperatura de fusión del PHB. Como consecuencia de esto, las entalpías de fusión (ΔH_m) del PHB y el P(HB-ipn-AAm) difieren en aproximadamente 108 unidades (J/g). El decremento en el ΔH_m del IPN indica que disminuyó la cristalinidad del material. La Tabla 1 muestra los parámetros termodinámicos obtenidos del termograma.

Se resumen el punto de fusión (T_m), las entalpías de fusión (ΔH_m), la temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (ΔH_c). Todos los parámetros de P(HB-ipn-AAm) disminuyen con relación a los obtenidos por el PHB, lo cual implica que el producto obtenido es considerablemente más amorfo que el material de partida.

De acuerdo con los resultados el comportamiento térmico del PHB no es afectado de forma significativa por la formación del IPN. Los puntos de fusión indican que el PHB entrecruzado con la acrilamida pierde cristalinidad y se convierte en un material amorfo.

En las Figuras 6, 7 y 8 se presentan las curvas de CDB del PHB, el IPN, y de la acrilamida irradiada, con el propósito de demostrar que son materiales de naturaleza absolutamente diferente. Por tanto no importa en qué proporciones y/o mezcle físicamente la acrilamida y el PHB, al hacer la CDB correspondiente me dará curvas como las que se muestran ya que no hay enlaces químicos como ocurre en una red polimérica semi-interpenetrada, donde coexisten enlaces de diferente naturaleza y provocan

la variación de los diferentes parámetros termodinámicos. O sea, como consecuencia de los enlaces químicos formados en la red polimérica semi-interpenetrada se observan las variaciones, de otra forma los parámetros termodinámicos permanecerían invariables.

3.5. Estudio de hinchamiento

La Figura 9 muestra el estudio de hinchamiento realizado para las muestras PHB y P (HB-ipn-AAm). De los resultados se puede observar que la muestra P(HB-ipn-AAm) presenta características más hidrofílicas que el PHB. El máximo de hinchamiento para P (HB-ipn-AAm) se obtuvo a los 135 minutos, para un hinchamiento del 80%.

3.6. Mecanismo de la reacción

De acuerdo a lo representado en la Figura 1 y con la experiencia de trabajo en el tema de investigación conocemos alguna información sobre cómo podría ser mecanismo de la reacción de la síntesis de esta red polimérica semi-interpenetrada P (HB-ipn-AAm). Sin embargo, habría que aunar un mayor esfuerzo investigativo para poder dilucidar el mecanismo completo, ya que las reacciones son muy específicas y de una gran complejidad química. En principio al exponer el PHB y la acrilamida a las radiaciones gamma de alta energía se forman los radicales que ya se mencionaron y se muestran en la Figura 1. Estos son los radicales más estables de una familia de radicales que se forman como consecuencia de las radiaciones [15]. Adicionalmente es importante tener en cuenta la radiólisis del agua, en la cual se forman varios radicales y productos moleculares tales como e_{ac}^- , $\dot{O}$, $\dot{H}$, $\dot{OH}$, H_2 , H_2O_2 , H_{ac}^+ , OH_{ac}^- . Las partículas e_{ac}^- , $\dot{H}$, $\dot{OH}$, son llamadas radicales libres entre los productos de la radiólisis del agua, y las partículas H_2 y H_2O_2 son llamadas productos moleculares. Estos radicales producen reacciones de terminación por acoplamiento y se forman diferentes compuestos en forma de glicoles. Los grupos OH pueden asociarse en forma de enlace químico a las terminaciones de las cadenas del PHB, a las terminaciones de las cadenas de copolímero por injerto u otro sitio donde pueda reaccionar. Por esa razón la estructura del material no está bien definida y está injustificada, porque la naturaleza del material es muy compleja y las reacciones conllevan a disímiles productos de reacción (familia de materiales poliméricos). De forma general se representa la red semi-interpenetrada como un enlace químico entre dos copolímero por injerto por medio del acoplamiento de los radicales del homopolímero acrilamida que se están injertando en la cadena carbonada del PHB. Esta representación en una aproximación estructural ya que muchas de estas cadenas de radicales de acrilamida injertada, están en crecimiento o reaccionan para formar terminaciones con los radicales de la radiólisis del agua.

4. Conclusiones

Se estudió la síntesis de una red semi-interpenetrada de monómero de PHB y AAm en medio acuoso por copolimerización por injerto mediante el método irradiación simultánea, utilizando radiaciones gamma de ^{60}Co y los resultados obtenidos de ese estudio son los siguientes:

1. A pesar de que la estructura del PHB es químicamente muy inactiva, es posible crear una red semi-interpenetrada de este polímero lineal con el monómero acrilamida en medio acuoso, si se utiliza el método de irradiación simultánea con radiaciones gamma en condiciones adecuadas.
2. El análisis realizado por micrografía electrónica de barrido indica que la morfología del IPN es menos porosa que la del PHB.
3. Los resultados del ATG muestran que el nuevo material tiene una composición del 26 % de PAAm entrecruzada en un 44 % de PHB y el resto son subproductos de la radiólisis, que tienen diferentes puntos de fusión, pequeñas cadenas carbonadas entrecruzadas que se forman en el proceso de obtención del IPN.
4. El análisis por calorimetría diferencial de barrido, indicó que existe una disminución de la cristalinidad de acuerdo con la comparación de los parámetros termodinámicos del IPN y el material de partida.
5. Los estudios de infrarrojo con transformada de fourier mostraron nuevas señales que confirman la
6. Síntesis del nuevo material.
7. El estudio del hinchamiento del material P (HB-ipn-AAm) indica que la formación de la red polimérica semi-interpenetrada aumenta las propiedades hidrofílicas del PHB.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por la UPAEP. Los autores estamos agradecidos a los colaboradores Blanca Huerta, Guadalupe Méndez, Miriam Solano, Julieta

Sánchez, Jesús Ángel Zepeda y Laura Castro por su apoyo como asistentes de trabajo de laboratorio.

Referencias

- [1]. J. Asrar, H. E. Valentin, P. A. Berger, M. Tran, S. R. Padgett, y J. R. Garbow. *Biomacromolecules*. **3**, 1006 (2002).
- [2]. G. Torun, H. Kenar, N. Hasirci, y V. Hasirci. *Biomaterials*. **24**, 1949 (2003).
- [3]. K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi. *Prog. Polym. Sci.* **25**, 1503 (2000).
- [4]. M. Zinn, B. Witholt y T. Egli. *Advanced Drug Delivery Reviews* **53**, 5 (2001).
- [5]. A.S. Hoffman and B.D. Ratner. *Radiat. Phys. Chem.* **14**, 831 (1979).
- [6]. A.M. Dessouki, A. El-Sayed Hegazy, B. Nasef y A. Hussein, El-Boohy. *Radiat. Phys. Chem. Int. Jnl. Radiat. Applic. Instrum, Part C*. **27**, 431 (1986).
- [7]. J. Hao y X. Deng. *Polymer* **42**, 4091 (2001).
- [8]. P. Lu y Y.L. Hsieh. *Polymer* **50**, 3670 (2009).
- [9]. I.N. Savina, B. Mattiason y I. Galaev. *Polymer* **46**, 9596 (2005).
- [10]. G. Jiang, Ch. Liu, X. Liu, Q. Chen, G. Zhang, M. Yang, y F. Liu. *Polymer* **51**, 1507 (2010).
- [11]. J. Kwon, S. Bencherif y K. Matyjaszewski. *Polymer*. **50**, 4407 (2009).
- [12]. M. González, P. Ortiz, M. Rapado and N Galego. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **13**, 376 (2008).
- [13]. M. González, P. Ortiz, M Rapado. y N Galego *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **14**, 231 (2009).
- [14]. M. González, M Rapado., A Pérez. y M. González Pérez. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **14**, 179 (2009).
- [15]. M.D Sevilla, K.M Morehouse, y S Swarts. *J. Phys. Chem.* **85**, 923 (1981).
- [16]. F. Martellini, L. H. Innocentini, S. Lora, y M. Carenza. *Radiation Physics and Chemistry*, **71**, 257 (2004).
- [17]. G Yu, y R.H Marchessault. *Polymer* **41**, 1087 (2000).
- [18]. N Galego., F Miguens., y R Sánchez. *Polymer*. **43**, 3109 (2002).
- [19]. M González, A Pérez, M. González Pérez, C. Santiago, S. Solis, y A. Heredia. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **16**, 399 (2011).