

Hidrogeles semi-interpenetrados de poli(acrilamida)/poli (vinil alcohol): estudio de su estructura, capacidad de absorción y propiedades mecánicas §

**Julia Laya^{1,2}, Shirley Marfisi², Glorys López³, José Pastrana⁴,
María Gabriela de Sousa¹, Gladys Peña² y Blanca Rojas de Gascue^{1*}**

¹) Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones de Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCAUDO) "Dra. Susan Tai",
Dpto. de Materiales. Laboratorio de Polímeros, Cumaná, Venezuela

²) Universidad de Oriente, Laboratorio de Sistemas Dispersos y Ambiente, Departamento de Ingeniería Química,
Puerto La Cruz, Venezuela

³) Universidad de Oriente, Laboratorio de Metalurgia, Departamento de Ingeniería Mecánica. Puerto La Cruz, Venezuela

⁴) Universidad de Oriente, Laboratorio de Mecánica de suelos, Departamento de Ingeniería Civil.
Puerto La Cruz, Venezuela

(*) blanca_gascue@yahoo.com

Recibido: 23/11/2017

Revisado: 18/12/2017

Aceptado: 30/12/2017

Resumen

En este trabajo se sintetizaron hidrogeles de poli(acrilamida (PAAm) y semi-interpenetrados de poli(acrilamida)/poli (vinil alcohol), (PAAm/PVA Semi-IPN), los cuales fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (FTIR), gravimetría y pruebas mecánicas (resistencia a la compresión en hidrogeles y xerogeles; microdureza *Vickers* (Hv/100 g) y dureza *Shore* (HS/60 seg) en xerogeles). La espectroscopia FTIR reflejó la incorporación efectiva del PVA en las redes del polímero. Los resultados de las pruebas mecánicas y gravimétricas proyectan los hidrogeles con PVA como materiales con alta resistencia a cargas, a la penetración y al rayado; cualidades favorables para nuevas aplicaciones industriales.

Palabras claves: poli (vinil alcohol); acrilamida; compresión; dureza; hidrogeles.

Abstract

Semi-Interpenetrated Hydrogels of Polyacrylamide/Poly (vinyl alcohol): structure, absorption capacity and mechanical properties studies. In this work polyacrylamide (PAAm) and polyacrylamide/poly (vinyl alcohol) (PAAm / PVA) hydrogels semi-interpenetrating (semi-IPN) were synthesized. They were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), gravimetry and mechanical tests (compressive strength in hydrogels and xerogels, Vickers microhardness (Hv / 100 g) and shore hardness (HS / 60 sec) in xerogels). The FTIR spectroscopy reflected the effective incorporation of PVA in the networks of PAAm. The gravimetric and mechanical tests denoted superiority in the formulation of PAAm /PVA semi-IPN gels with respect to those of PAAm, projecting the hydrogels with PVA as a material able to resist loads, penetration and scratched; favorable qualities for new industrial applications.

Keywords: Polyvinyl alcohol; Acrylamide; Compression; Hardness; Hydrogels.

Introducción

Los hidrogeles son polímeros elásticos e hidrófilos, que en presencia de agua aumentan su volumen sin perder su forma hasta alcanzar el equilibrio fisicoquímico; sus propiedades pueden ser controladas por diferentes vías: alterando la composición monomérica del polímero, aumentando o disminuyendo la densidad de entrecruzamiento o variando las condiciones de síntesis¹. Los materiales poliméricos sintetizados por vías convencionales pierden ventaja por su baja resistencia a la tracción y ruptura cuando incrementa la capacidad

de absorción, lo que aporta privilegios interesantes a las redes de polímeros interpenetradas (*IPNs*, *interpenetrating polymer networks*) (figura 1). Los IPN también llamados "aleaciones de polímeros"² tienen propiedades mejoradas dependiendo de la composición y el grado de reticulación³. La estructura de los IPN y los semi-IPN aporta resistencia adicional al gel y nuevas propiedades que superaran las desventajas de la red polimérica individual.

Con el fin de obtener un hidrogel semi-IPN, en este trabajo se reticuló acrilamida en presencia del poli(vinil alcohol) (PVA) para impartir a la poli(acrilamida (PAAm) formada parte de las características del PVA, el cual es un polímero hidrofílico, biocompatible, con buenas propiedades mecánicas y muy

§ Trabajo presentado en el XVI Coloquio Venezolano de Polímeros. Cumaná, Venezuela, 24-26 de mayo de 2016.

estable durante largos períodos a diferentes condiciones de temperatura y pH^{4,5}. De esta manera, se sintetizaron entonces hidrogeles semi-IPN a partir de una relación de alimentación de PAAm/PVA igual a 90/10, y con fines comparativos se sintetizaron hidrogeles de PAAm a las mismas condiciones. Se estudió para ambos casos: estructura, capacidad de absorción, capacidad de soporte de cargas, deformación, penetración y rayado; cualidades valiosas para nuevas aplicaciones industriales.

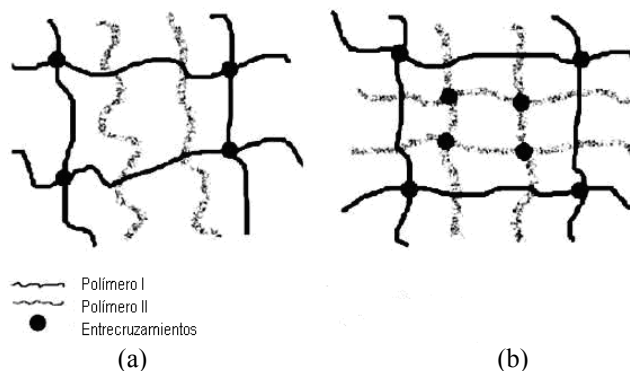


Fig. 1: Estructura de hidrogeles: (a) semi-IPN; (b) full IPN³.

Parte experimental

Síntesis de los hidrogeles

Los hidrogeles fueron sintetizados en solución acuosa. Para los hidrogeles de PAAm se diluyeron 2 g de acrilamida en agua desionizada a temperatura ambiente (25 °C). Luego se añadieron 0,02 g de NNMBA (N, N-metilenbisacrilamida, agente entrecruzante) y 0,01 g del iniciador (persulfato de amonio, (NH₄)₂S₂O₈) previamente disueltos en agua⁶. Para los hidrogeles PAAm/PVA semi-IPN se disolvieron en agua 1,8 g de AAm y 0,2 g de PVA a 25 °C, adicionando 0,02 g de NNMBA y 0,01 g de iniciador, previa disolución en agua. Las mezclas fueron sintetizadas en tubos de ensayo, con atmósfera inerte de nitrógeno (en los primeros 20 min), a 60 °C por 3 h. Los geles obtenidos fueron cortados en forma de discos y secados a temperatura ambiente.

Caracterización de los hidrogeles

FTIR: los discos en estado xerogel (XG) fueron previamente limados hasta alcanzar una masa de 0,1 g. Para estos análisis se utilizó un espectrómetro FTIR Perkin Elmer, modelo *Spectrum Two*; utilizando un dispositivo de ATR (reflectancia total atenuada) los discos fueron analizados directamente en el equipo para la obtención de espectros después de acumular 24 barridos a una resolución nominal de 2 cm⁻¹.

Capacidad de absorción: se midió gravimétricamente y por triplicado, pesando los discos de geles hinchados de agua a intervalos regulares de tiempo hasta alcanzar el equilibrio. Con estos datos se construyeron las isothermas de absorción^{1,6} empleando una cinética de segundo orden⁷, graficando el cociente t/w en función del tiempo t para determinar los

parámetros cinéticos k ((constante de velocidad de hinchamiento) y w_{∞} (contenido de agua o hinchamiento cuando se alcanza el equilibrio) a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{t}{w} = \frac{1}{kw_{\infty}^2} + \frac{1}{w_{\infty}} t \quad (\text{Ec. 1})$$

$$w(t) = \left(\frac{m_{\text{húmeda}}(t) - m_{\text{seca}}}{m_{\text{húmeda}}(t)} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Considerando que $K_{\infty} = kW_{\infty}^2$ (constante de velocidad aparente de hinchamiento en el equilibrio) se tiene finalmente que:

$$\frac{t}{W} = \frac{1}{K_{\infty}} + \frac{t}{W_{\infty}}$$

Por lo que representando el cociente t/W en función del tiempo, se obtiene una recta cuya ordenada en el origen es igual a $(1/K_{\infty})$ y de la pendiente se puede calcular $1/W_{\infty}$.

Propiedades mecánicas

Se realizaron pruebas de resistencia a la compresión y de dureza (*Vickers* y *Shore*) a los hidrogeles, midiendo la respuesta a alteraciones como: soporte de carga, deformación, rayado y penetración. La resistencia a la compresión se midió con una prensa Soiltest de compresión simple no confinada, colocando los xerogeles tanto en posición uniaxial longitudinal como uniaxial transversal (figura 2); para los geles hidratados sólo en posición uniaxial longitudinal.

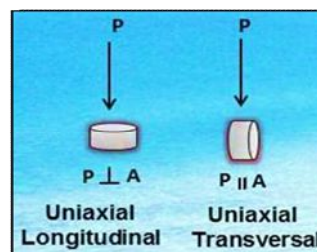


Fig. 2: Ubicación en el plano de los geles.

Para medir la microdureza *Vickers* (HV, en unidades HV/100 g) se utilizó un durómetro Micromet, con un penetrador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada, aplicando una carga P igual a 100 g perpendicular a la superficie del xerogel. Luego fue retirada y se midió la diagonal d para la impresión sobre la superficie (figura 3); con el valor obtenido se calculó la dureza HV.

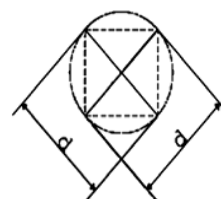


Fig. 3: Diagonales que imprime el penetrador de diamante con forma de pirámide cuadrangular del durómetro.

En los ensayos de dureza Shore (HS, en unidades HS/60 seg) se utilizó un durómetro portátil digital HP11. El xerogel se colocó sobre una superficie plana y uniforme, ajustando el tiempo de ensayo a 60 seg y presionando el casco del durómetro perpendicularmente contra la muestra hasta visualizar en la pantalla un valor constante de dureza.

Resultados

Los hidrogeles sintetizados presentaron diferencias cualitativas evidentes (figuras 4 y 5). Los espectros FTIR de los xerogeles reflejaron también diferencias apreciables, especialmente en la región comprendida entre las bandas 1.019 cm^{-1} y 1.109 cm^{-1} donde se manifiestan las tensiones generadas por los enlaces C-O y C-N, demostrando la presencia del grupo O-H del PVA y las vibraciones de elongación del enlace C-O (figura 6). La banda a 3.186 cm^{-1} denota la presencia de una asociación intermolecular OH característica, la forma del espectro en este punto indica el grupo alcohol, pero también se observa la presencia de una amida primaria asociada, que revela la reticulación de AAm en presencia del PVA. Las vibraciones de elongación del grupo CH y CH₂ en el PVA están representadas en la banda 2.923 cm^{-1} . Como el PVA es hidrosoluble, una parte de éste abandona la red durante el proceso de purificación con agua, por ello se realizaron espectros FTIR en geles de PAAm/PVA purificados y sin purificar con la finalidad de comparar los efectos de la purificación (figura 7); las diferencias denotan que a pesar del exhaustivo lavado en la red de PAAm, el PVA siguió ocluido.

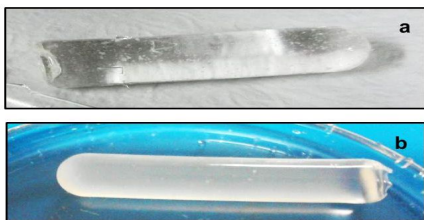


Fig. 4: Hidrogeles sintetizados: a) HG PAAm, b) HG de PAAm/PVA.

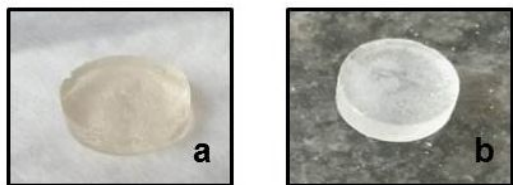


Fig. 5: Xerogeles de: a) PAAm 100, b) PAAm/PVA.

En la figura 8 se muestran las isotermas de absorción de los hidrogeles, con diferencias apreciables en el valor máximo de hinchamiento, dado el carácter hidrófilo y la flexibilidad del alcohol PVA que incrementó la capacidad de absorción de agua en el hidrogel, cuando fue alimentado en esa baja proporción del 10%. A partir de estas medidas y utilizando las ecuaciones 1 y 2 se construyeron las rectas t/W en función de t para determinar los parámetros cinéticos (en la figura 9 se presenta la recta para una de los geles de PAAm).

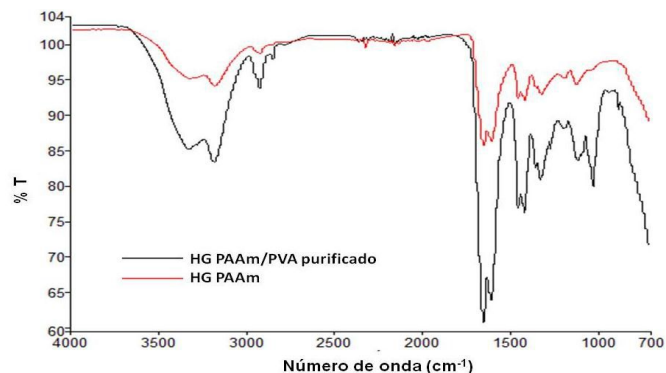


Fig. 6: Espectros FTIR de los hidrogeles de PAAm y de PAAm/PVA.

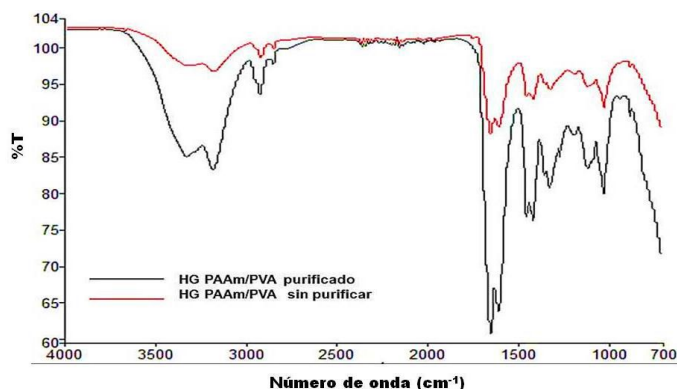


Fig. 7: Espectros FTIR de los hidrogeles de PAAm/PVA antes y después de purificarlo.

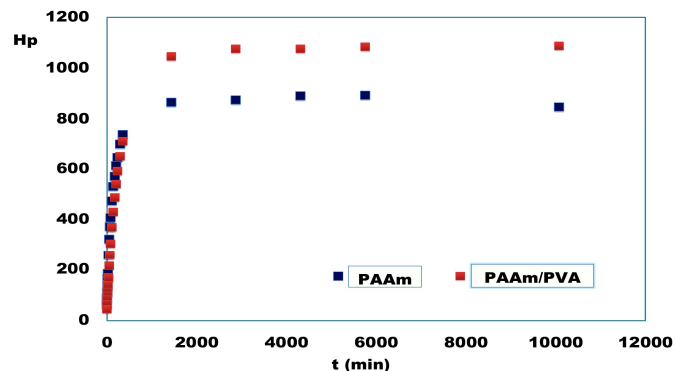


Fig. 8: Isotermas de absorción para los hidrogeles de PAAm vs. PAAm/PVA.

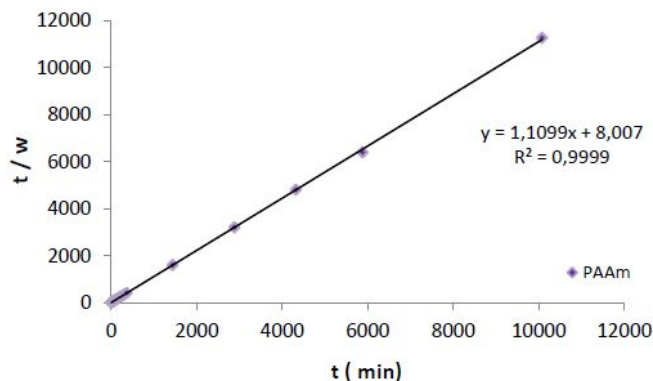


Fig. 9: Grafica de t/W en función del tiempo para el hidrogel de PAAm

Tabla 1: Constante de rapidez (k) y contenido de agua (w_∞) en hidrogeles.

Hidrogel	k (g XG/g HG.min)	W_∞ %
PAAm (100)	$147,057 \times 10^{-3}$	90
PAAm/PVA semi-IPN (90/10)	$69,695 \times 10^{-3}$	92

En cuanto a las propiedades mecánicas, la resistencia representa la capacidad de un material para soportar la acción de una fuerza sin romperse y generalmente se caracteriza por el esfuerzo (de compresión o de tracción) que induce dicha ruptura¹. En los hidrogeles, las propiedades mecánicas dependen en gran medida del método de preparación⁸, por ejemplo, con la acrilamida se obtienen hidrogeles transparentes con pobres propiedades mecánicas y capaces de retener grandes cantidades de agua, dependiendo del porcentaje de agente entrecruzante y de otros factores⁹⁻¹². Con la adición de 10% de PVA en la alimentación, los hidrogeles semi-IPN de PAAm/PVA que se obtuvieron arrojaron mejoras en estas propiedades respecto al hidrogel de PAAm. En estado de xerogel se obtuvo un material más rígido, con mayor resistencia a la compresión, a la penetración y al rayado (ver tablas 2 y 3). Los resultados obtenidos demostraron que las interacciones entre las cadenas se vieron favorecidas por los grupos OH del PVA, incrementando la dureza de los hidrogeles semi-IPN. Cuando los geles están hidratados, también el PVA incrementó la resistencia a la compresión (ver HG en Tabla 2), aunque los respectivos valores son menores en el hidrogel, y esta diferencia se ha asociado en otros materiales como un efecto plastificante del agua.

Tabla 2. Resistencia a la compresión de los materiales.

Muestra	Estado	Ubicación en el plano	Unidades de carga	Carga (P) (Kg)	Resistencia (P/A) Kg / cm ²
PAAm (100)	XG	Longitudinal	1100	165,522	$2,48 \times 10^3$
		Transversal	130	18,962	290,182
		Longitudinal	80	11,562	86,595
PAAm/ PVA (90/10)	XG	Longitudinal	1400	206,922	$2,94 \times 10^3$
		Transversal	250	36,722	521,829
		Longitudinal	100	14,522	134,277

Tabla 3. Dureza HV y HS de los materiales de estudio.

Muestra	Estado	Dureza Vickers (HV/100g)	Dureza HV aprox	Dureza Shore (HS/60seg)	Dureza HS aprox
PAAm (100)	XG	10,98		60	
		12,89	12,25	64,3	62,84
		12,89		60,2	
		14,04		96,7	
PAAm/PVA (90/10)	XG	18,56	18,51	92,8	95,27
		22,92		96,3	

Conclusiones

Los hidrogeles semi-interpenetrados de poli(acrilamida)/poli(vinil alcohol) presentaron diferencias importantes respecto a los hidrogeles convencionales de poli(acrilamida), con mejoras tanto en su capacidad de absorción como en sus propiedades mecánicas. El alcohol PVA favorece la interacción entre las cadenas durante la formación del gel, aportando mayor rigi-

dez, resistencia a la compresión de altas cargas, a la penetración y al rayado.

Agradecimientos

A la Fundación Empresas Polar por la donación del equipo FTIR-ATR a través del proyecto FP-112686/2013. A FONACIT por su apoyo a través del proyecto F-2013000395.

Referencias

- I Katime, O Katime, D Katime. Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Universidad del País Vasco, Bilbao España (2004)
- W Work, K Horie, M Hess, R Stepto. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. **Pure Appl. Chem.**, **76(11)**, 1985-2007 (2004)
- L Alka, S Garima, S Shiv, V Anurag. Interpenetrating polymer net-works as innovative drug delivery systems. **J. Drug Delivery**, **1**, 1-11 (2014).
- S Gholap, J Jog, M Badiger, Synthesis and characterization of hydrophobically modified poly (vinyl alcohol) hydrogel membrane. **Polymer**, **45**, 5863-5873 (2004).
- A Giannakas, M Vlach, C Salmas, A Leontiou, P Katapodis, H Stamatis, N Barkoula, A Ladavos. Preparation, characterization, mechanical, barrier and antimicrobial properties of chitosan/PVOH/clay nanocomposites, **Carb. Polym.**, **140**, 408-415 (2016).
- J Benítez, C Lárez Velásquez, B Rojas de Gascue. Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico. **Rev. LatinAm. Metal. Mat.**, **35(2)**, 242-253 (2015).
- H Schott. Kinetics of swelling of polymers and their gels. **J. Pharm. Sci.**, **81(5)**, 467-470 (1992).
- M Krumova, D López, R Benavente, C Mijangos, J Pereña. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol). **Polymer**, **41**, 9265-9272 (2000).
- M De Souza, Y Figueroa de Gil, A Ramírez, J Prin, P Guzmán, B Otero, C Rodríguez, I Katime y B Rojas de Gascue. Hidrogeles de Poli(acrilamida): Evaluación de su comportamiento en fluido fisiológico simulado (SBF). **Rev. Iberoam. Polim.**, **15(4)**, 198-210 (2014).
- A Ramírez, J Benítez, L Rojas de Astudillo, B Rojas de Gascue. Materiales polimeros de tipo hidrogeles: revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, MEB, MET. **Rev. LatinAm. Metal. Mat.**, **36(2)**, 108-130 (2016)
- N González, J Contreras, F López-Carrasquero, A El-Halah, C Torres, J Prin, J Benítez, B Rojas de Gascue. Estudio de la síntesis y caracterización de hidrogeles semi-IPN obtenidos a partir de poli(acrilamida) y el biopolímero poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). **Interciencia**, **38(6)**, 430-436 (2013).
- R Moreno, E Penott-Chang, B Rojas de Gascue, AJ. Müller. The effect of the solvent employed in the synthesis of hydrogels of poly (acrylamide-co-methyl methacrylate) on their structure, properties and possible biomedical applications. **Eur. Polym. J.**, **88**, 148-160 (2017).