

## **Síntesis de Polímeros Híbridos Biodegradables a Partir de Fibras de Nylon y Moléculas de Queratina y Colágeno**

Martínez-Sánchez K.I.<sup>2</sup>, Vela-Huitrón M.J.<sup>1</sup>, Romero-Lira I.<sup>1</sup>, Vázquez-Carmona C. O.<sup>1</sup>, Martínez-Hernández A.L.<sup>1,3,\*</sup>, Velasco-Santos C.<sup>1,3,†</sup>

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Querétaro, Av. Tecnológico S/N esq. Gral. Mariano Escobedo, Santiago de Querétaro, Querétaro, 76000, México.

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Av. Adolfo López Mateos No. 1801 Ote. C.P.20256. Aguascalientes, Ags. México

<sup>3</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM AP 1-1010, Querétaro, Querétaro 76000, México.

\* E- mail : [analaura@fata.unam.mx](mailto:analaura@fata.unam.mx) † E-mail: [carlosv@fata.unam.mx](mailto:carlosv@fata.unam.mx)

En este trabajo se presenta el injerto de polímeros naturales en polímeros sintéticos con el objetivo de formar nuevos materiales con tiempos de degradación menores. Dicho injerto se lleva a cabo mediante el desarrollo de una técnica en la que el polímero sintético es tratado con radiación UV, generando modificaciones en la estructura química del material que permitirán la inserción de moléculas de queratina y colágeno. La caracterización de estos polímeros híbridos sintético-natural, mediante espectroscopia Infrarroja y Raman permite comprobar interacciones entre ambos materiales y por ende la presencia de los polímeros naturales injertados. Además el análisis térmico diferencial y termogravimétrico así como la caracterización mecánica a polímeros con diferentes condiciones de injerto confirman materiales con mejores tiempos de degradación y propiedades relevantes que pueden permitir su uso en diferentes aplicaciones, abriendo de este modo, posibilidades en el campo de nuevos materiales con menores tiempos de degradación.

### **Introducción**

Los materiales naturales han llamado la atención debido a su habilidad para adaptarse a diferentes condiciones con cambios a nivel molecular. El estudio y uso de estas estructuras es importante para desarrollar nuevos materiales con diversas propiedades. El Colágeno, uno de los componentes del hueso, con una alta capacidad de aglomeración molecular y la Queratina por su excelente estabilidad química y térmica, sus buenas propiedades mecánicas y su carácter hidrofóbico, han sido las biomoléculas seleccionadas para este trabajo. La selección del Nylon como polímero base para este estudio radica en su estructura química y su composición de grupos orgánicos amidos compatibles con las proteínas además de su gran cantidad de usos, por lo que estudiar los cambios en su tiempo de degradación resulta de suma importancia con la finalidad de generar materiales con menores tiempo de degradación y posible biocompatibilidad, sin ceder totalmente en las propiedades mecánicas y térmicas que poseen los polímeros sintéticos.

### **Condiciones Experimentales**

En este trabajo se utilizan fibras de Nylon 6-8 que son limpiadas e irradiadas con luz ultravioleta, para la apertura de enlaces en su superficie que se conviertan en sitios activos que

permitan la incorporación de las proteínas [1-3]. En el proceso de injerto se consideraron la temperatura y la concentración del agente oxidante tal y como se ha realizado en trabajos previos [4]. Para efectos de observar lo anterior, se realizó una matriz de experimentos. Para cada proteína. Se realizaron experimentos sin agente oxidante y en las concentraciones de .006M y .012M a temperatura ambiente, a 75 y 100°C, además de variar la relación de volumen de las soluciones y el agua en contacto con la fibra tal y como es mostrado en la Tabla 1:

*Tabla 1. Matriz de Experimentos*

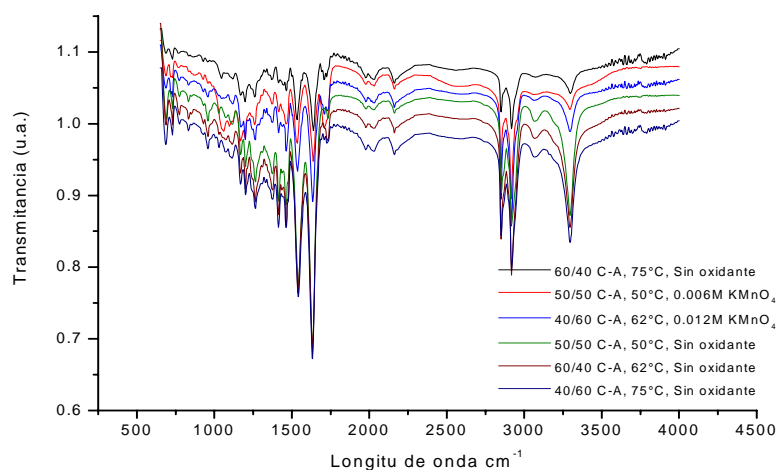
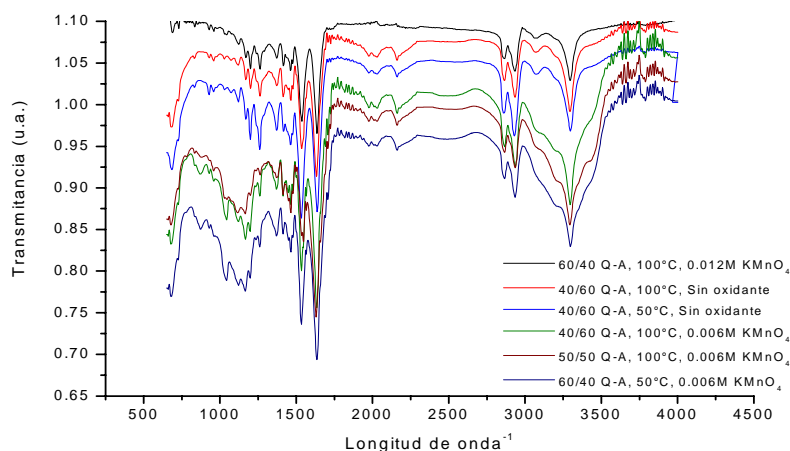
Conc.	Temperatura Ambiente			Temperatura 75°C			Temperatura 100°C		
	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>
	0%	.006M	.012M	0%	.006M	.012M	0%	.006M	.012M
50/50	Exp 1	Exp 7	Exp 13	Exp 4	Exp 10	Exp 16	Exp 19	Exp 22	Exp 25
40/60	Exp 2	Exp 8	Exp 14	Exp 5	Exp 11	Exp 17	Exp 20	Exp 23	Exp 26
60/40	Exp 3	Exp 9	Exp 15	Exp 6	Exp 12	Exp 18	Exp 21	Exp 24	Exp 27

Las muestras injertadas y sin injertar fueron analizadas mediante espectroscopias IR (con un equipo FT-IR Bruker Vector 33) y Raman (en un Micro Raman Dilor de 632nm con resolución de 3cm<sup>-1</sup>). Los análisis térmicos, se practicaron en un equipo Mettler acoplado al Programa Star SW 8.10. En cada experimento se utilizaron fibras de Nylon 6-8 de 15cm. y diámetro de 0.8mm. y las fibras injertadas fueron sometidas a pruebas de degradación en una autoclave a temperatura de 120°C y presión de 1.1 kg/cm<sup>2</sup> durante un periodo de 5 días.

## Resultados y Discusión

Con los resultados obtenidos por IR es posible determinar que la acción del agente oxidante durante el tratamiento químico es significativa en el caso de la Queratina, se determinó el injerto por el cambio en el pico de las aminos a 3300 cm<sup>-1</sup> atribuido a la vibración N-H (Fig. 1). A excesivas concentraciones de KMnO<sub>4</sub> (el agente oxidante empleado) la cantidad de moléculas injertadas disminuye, esto es debido a que la formación de demasiados radicales libres produce un efecto de degradación en esta proteína. Por otro lado, la temperatura no se mostró como una variable tan significativa, pues las muestras revelan que no hubo un cambio significativo en la cantidad de moléculas injertadas atribuible a la temperatura. En el caso del Colágeno también se revisó la acción de la temperatura y el agente oxidante en los injertos y se verificó la inserción de las moléculas (Fig. 2) por el cambio en la absorción a 3300cm<sup>-1</sup> (el pico de las aminos), encontrando que la temperatura sí es una variable que afecta la cantidad de injerto a diferencia de lo que ocurrió en la Queratina. Además se verificó que la presencia

del  $\text{KMnO}_4$  no promueve al injerto, pues es suficiente la temperatura para generar los sitios activos en la proteína que dan paso al injerto.



En los resultados de análisis termogravimétrico realizados a las diferentes fibras, se observó que la incorporación de las moléculas naturales mejora la estabilidad térmica de la fibra, en comparación con el nylon. Esto resalta la influencia de la biomolécula, pues la fibra irradiada tiene radicales libres que disminuyen su efecto a medida que se insertan las moléculas de Queratina en la fibra. En los resultados de Análisis Térmico Diferencial se observó que en las fibras injertadas con Queratina las temperaturas de transición vítrea y de cristalización son menores a las de la fibra sin modificar, pero en la fibra injertada con Colágeno ocurre lo contrario, lo que podría explicarse considerando que para el caso de la Queratina (Exp 26) se utilizó una muestra donde no se logra una cantidad de injerto tan grande como en el caso del Colágeno (Exp C1).

El parámetro de degradación se obtuvo mediante la comparación de los resultados de pruebas mecánicas realizadas a las fibras antes y después de un proceso de degradación en autoclave,

a elevadas condiciones de presión y temperatura. Los resultados para las fibras injertadas reflejan una disminución del tiempo de degradación de las fibras a través de la disminución para las fibras que fueron injertadas tanto con Queratina como con Colágeno como resultado de los cambios químicos y estructurales creados por el injerto, como se muestra en la Tabla 2.

*Tabla 2.- Tabla comparativa de los esfuerzos máximos promedio en las fibras sin injerto, las fibras injertadas con Queratina y Colágeno y las fibras injertadas sometidas a degradación.*

Nylon sin Injerto			Queratina			Colágeno		
Tipo de Fibra	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Tipo de Fibra	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Tipo de Fibra	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)
	Degradadas	Sin degradar		Degradadas	Sin degradar		Degradadas	Sin degradar
Nylon sin Irradiar	799.550	795.807	Exp 3	704.286	714.451	Exp C1	675.088	750.365
			Exp 8	697.360	716.563	Exp C3	755.942	740.482
			Exp 9	617.817	693.150	Exp C7	694.553	767.209
Nylon. irradiado 24 Hrs	762.605	660.490	Exp 10	663.484	731.611	Exp C10	745.087	720.718
			Exp 19	685.757	710.162	Exp C16	720.756	752.723
			Exp 20	628.486	725.323	Exp C17	701.478	763.840
			Exp 23	669.474	654.127	Exp C19	718.884	748.119
			Exp 26	688.751	729.477	Exp C21	720.943	841.774

## Conclusiones

Los resultados obtenidos confirman que es posible disminuir el tiempo de degradación de los polímeros sintéticos mediante la inserción de moléculas naturales sin sacrificar en gran medida sus características mecánicas y térmicas. Como resultado se obtienen materiales con mejores tiempos de degradación pero con propiedades relevantes que pueden permitir el uso de estos polímeros híbridos en diferentes aplicaciones, abriendo de este modo posibilidades en el campo de nuevos materiales ecológicos.

## Referencias

- 1.- Kato K., Uchida E., et al. **2003**, *Polymer Surface with Graft Chains*. Prog. Polym Sci. 28:209-259
- 2.- Bhattacharya A. Misra B.N. **2004** *Grafting: a Versatile Means to Modify. Polymers Techniques, Factors and Applications*, Prog. Polym Sci. 29:767-814
- 3.- Fernández M. J., Casinos I., Guzmán G.M. **1990**, *Effect of the Way of Addition of the Reactants in the Graft Copolymerization of Vinyl Acetate-Methylacrylate Mixture onto Cellulose*. J. of Polymer Science. Vol. 28, 2275-2292
- 4.- Martínez-Hernández A.L., Velasco-Santos C., et al, **2003**, *Grafting of Methyl Metacrylate onto Natural Keratin*. e-Polymers, no. 016.