

SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS ACRÍLICO/BIOPOLÍMERO AUTORRETICULABLES A TEMPERATURA AMBIENTE.

Butto, Martina.

*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química.
Director/a: Minari, Roque J.
Codirector/a: Allasia, Mariana.*

Área: Ingeniería

Palabras claves: Caseína, Látex híbridos, Funcionalización.

INTRODUCCIÓN

El creciente interés por la protección del medio ambiente ha impulsado la investigación de materiales sostenibles en la industria de los polímeros. La caseína, una proteína biodegradable y funcional, ha sido estudiada como materia prima natural para la sustitución de monómeros acrílicos, para su uso en recubrimientos y adhesivos. Sin embargo, la caseína le confiere a los materiales baja resistencia mecánica y alta absorción de agua. Para superar estas limitaciones, se propone funcionalizar la caseína (CF) para desarrollar látex híbridos acrílico-caseína capaces de autocurar a temperatura ambiente, a través de la reacción química de la proteína. Se pretende incorporar la biodegradabilidad de la caseína, afectando lo menos posible la resistencia al agua de los polímeros híbridos. La investigación involucró 3 etapas: i) Incorporación de grupos cetónicos ("n") a la caseína (CF-Cn) mediante reacción con NHS-levulinato (NHS-Lev) empleando el método y las condiciones especificados en Cencha et al.¹ para permitir la autorreticulación a temperatura ambiente; ii) Incorporación de grupos vinílicos ("m") a la caseína pre-modificada (CF-Cn) utilizando metacrilato de glicidilo (GMA) (CF-Cn-Vm) para mejorar la compatibilización con la fase acrílica y permitir la polimerización radical; y iii) polimerizar la caseína en presencia de monómeros acrílicos para obtener látex híbridos.²

OBJETIVOS

- Funcionalizar la caseína.
- Obtener látex-híbridos y evaluar sus propiedades.

METODOLOGÍA

Modificación de la caseína nativa (CN) con el Éster de NHS-Lev: Se solubiliza la caseína (23 mg caseína/ml) en solución buffer fosfato (pH 11) a 50°C. Luego se agregó el NHS-Lev (30 mol éster/mol de caseína) previamente solubilizado en 1 ml de DMF. Se dejó reaccionar 24h a temperatura ambiente. Luego se precipitó la caseína

Título del proyecto: SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS
ACRÍLICO/BIOPOLÍMERO AUTORRETICULABLES A TEMPERATURA
AMBIENTE.

Instrumento: CAID

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: CONICET - UNL

Director/a: Minari, Roque J.

funcionalizada con 8 grupos cetonas por mol de proteína (CF-C8) agregando HCl 1M y se centrifugó a 4000 rpm por 5 minutos. Se descartó el sobrenadante, mientras que el sólido se volvió a dispersar tres veces en agua para eliminar el fosfato residual, centrifugando en cada paso. Por último, se liofilizó.

Modificación de la caseína CF-Cn con GMA: Se solubiliza 4g de caseína en solución de bicarbonato (pH 8.6) a 50°C. Se adicionó el GMA para obtener 4 u 8 sitios reactivos por molécula de proteína. Se dejó reaccionar durante 4h. Finalmente, la caseína polifuncional (CF-C8-Vm) se purificó siguiendo los mismos pasos que para la purificación de la CF-Cn.

Polimerización: La polimerización se llevó a cabo en botellas, empleando un 25% de proteína y una relación 60/40 de acrilato de butilo y metacrilato de metilo, para obtener un látex híbrido con 30% de sólidos. La reacción se realizó en atmósfera de N₂, a 80°C durante 4h, empleando persulfato de potasio como iniciador.

Caracterizaciones: El éster NHS-Lev, la caseína nativa y modificada se caracterizaron por espectroscopia de RMN (1H-RMN) y mediante análisis elemental (CHON) para determinar el grado de funcionalización (moles de grupos cetonas y/o vinílicos añadidos por mol de caseína).

Las polimerizaciones se estudiaron para evaluar la conversión en el tiempo y el diámetro de partícula (trabajo en curso). Una vez sintetizados todos los látex se pretende realizar caracterizaciones sobre los látex híbridos, como su capacidad para autocurarse a temperatura ambiente y la resistencia al agua de estos materiales.

RESULTADOS

Síntesis de éster NHS-Lev: Por cada síntesis de éster se obtuvo un rendimiento del 50-60%. Los productos de estas se analizaron con RMN (figura 1) pudiéndose corroborar que se logró sintetizar con éxito el éster NHS-Lev.

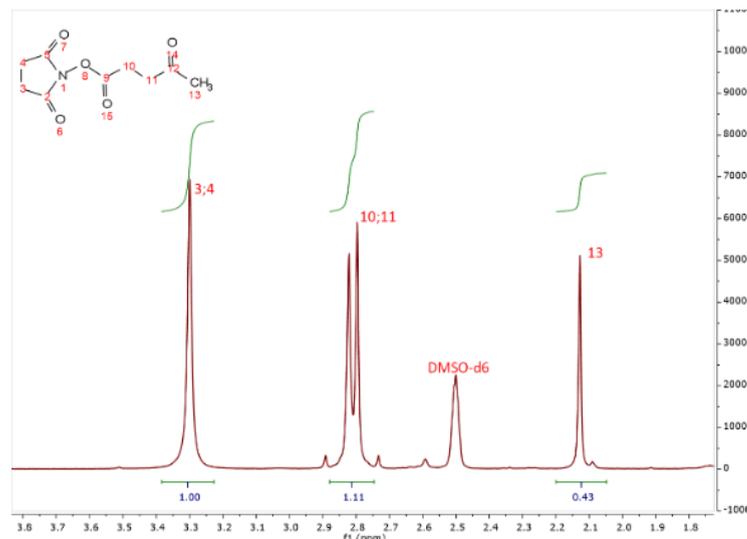


Figura 1. Fotografía de éster de NHS-Lev sintetizado, y su espectro RMN

Funcionalización de la caseína: se sintetizó un lote de caseína CF-C8, el cual luego fue dividido en tres partes iguales para proceder con la funcionalización con GMA y obtener 0, 4 y 8 grupos vinílicos a la molécula de caseína (CF-C8-V0, CF-C8-V4, y CF-C8-V8, respectivamente). En la figura 2 se muestran los espectros de RMN obtenidos para las muestras junto al de la caseína nativa. Comparando las señales entre 5.5 y 6.0 ppm (recuadro azul), se puede observar que en las muestras CF-C8-V4 y CF-C8-V8 hay dos picos que indican la presencia del grupo vinílico adicionados a la proteína. Esas señales no se encuentran en la CN y la muestra CF-C8-V0 debido a que en estas no hay presencia de dichos grupos funcionales. También se puede observar la señal a 2.1 ppm (recuadro rojo), correspondiente al grupo cetona adicionado en la primera modificación, lo que corrobora que los mismos no se ven afectados durante la segunda etapa de funcionalización de la proteína. Estos resultados indican que se produjeron ambas funcionalizaciones de manera exitosa.

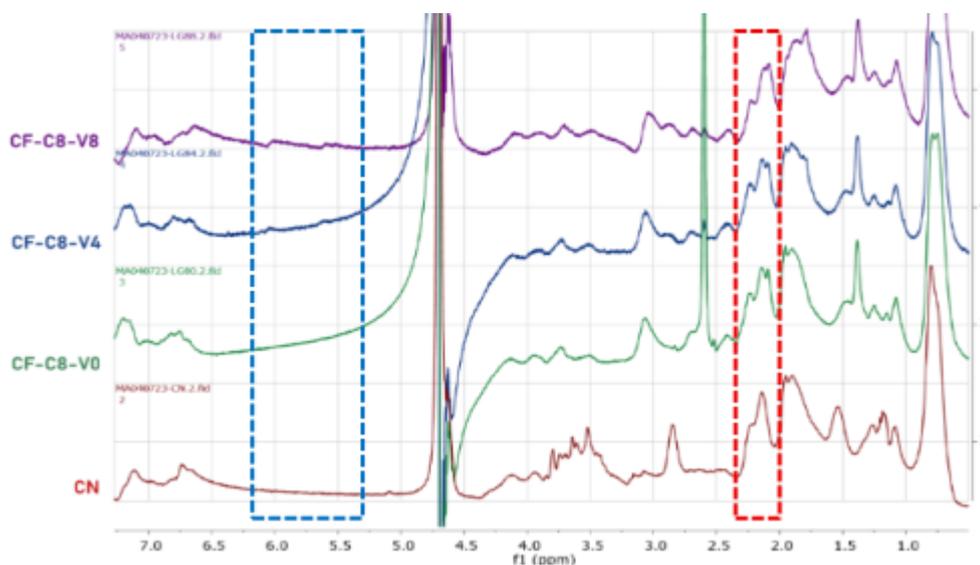


Figura 2. Espectros de RMN de todas las CF y la CN

Sin embargo, para cuantificar el grado de funcionalización se realizó el análisis elemental de las muestras, cuyos resultados se resumen en la tabla 1.

Muestras		%C/%N	mol Grupo funcional/mol caseína	
			mol grupo cetona/ mol caseína	mol grupo vinílico/ mol caseína
Caseína Nativa	CN	3.50	0.0	0.0
Caseína modificada con éster NHS-Lev	CF-C8-V0	3.66	3.4	0.0
Caseína modificada con éster NHS-Lev y GMA	CF-C8-V4	3.70	3.4	4.1
	CF-C8-V8	3.78	3.4	7.0
Caseína modificada únicamente con GMA	CF-C0-V8	3.63	0.0	6.5

Tabla 1. Resultados del análisis elemental de la caseína nativa y las tres muestras modificadas con distintas cantidades de GMA.

Como se puede observar, la relación Carbono/Nitrógeno (C/N) de la caseína aumenta como resultado de la adición de los distintos grupos funcionales. La funcionalización con

ácido levulínico logró incorporar 3.4 de los 8 moles de grupos teóricos, mientras que la modificación con GMA produjo resultados más cercanos a los valores teóricos esperados.

Polimerización: se realizó la polimerización de CN, CF-C0-V8 y CF-C8-V0. Durante cada reacción se tomaron muestras para luego evaluar la conversión en función del tiempo. En la figura 3.a se puede observar como la caseína nativa y la modificada solo con GMA (CF-C0-V8) obtuvieron altas conversiones (91% y 94,6% respectivamente), mientras que la CF-C8-V0 dió una conversión baja del 44%. Además, CF-C8-V0 presentó una alta formación de coágulos, posiblemente como resultado de un cambio en la capacidad de emulsificante de la proteína (estudio en curso). Actualmente, se están llevando a cabo estudios para demostrar este aspecto.

Por otro lado, en la figura 3.b podemos observar que el tamaño medio de las partículas permanece constante a partir de los 30 min de reacción, alcanzando valores de 142, 132 y 134 nm para CN, CF-C0-V8, y CF-C8-V0 respectivamente.

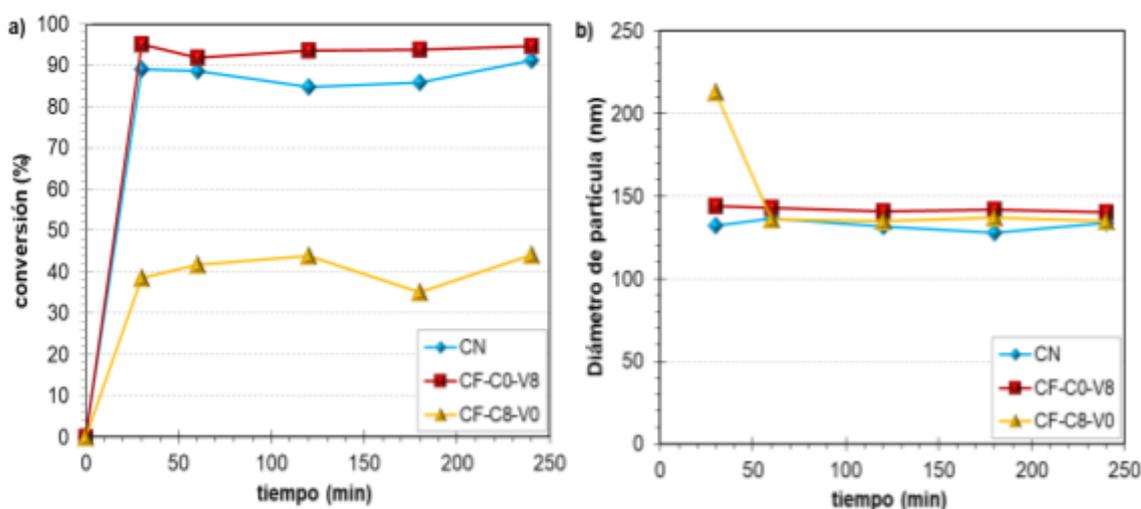


Figura 3. a) Conversión de los monómeros acrílicos; b) Diámetro de las partículas

CONCLUSIÓN

La funcionalización de la caseína con grupos cetónicos y vinílicos resultó exitosa, tal como lo evidencian los espectros de RMN y los análisis elementales. Los látex híbridos obtenidos a partir de la caseína funcionalizada mostraron una buena conversión en la polimerización, excepto en el caso de la caseína funcionalizada únicamente con grupos cetónicos (CF-C8-V0). Futuras investigaciones se centrarán en optimizar las condiciones de reacción para mejorar la eficiencia de dicha polimerización, como así en la síntesis de la caseína poli funcional, y las caracterizaciones de dichos látex.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

¹L. G. Cench, M. Allasia, V. A. Vaillard, P. D. Nieres, C. A. Córdoba, L. M. Gugliotta, S. E. Vaillard and R. J. Minari, *Polym. Chem.*, 2023, **14**, 1881–1887.

²M. Allasia, A. S. Sonzogni, V. A. Vaillard, S. E. Vaillard, L. M. Gugliotta and R. J. Minari, *Polymer (Guildf)*, 2021, **235**, 124278.