

ESTUDIO CINÉTICO DE REDES INTERPENETRADAS A PARTIR DE POLIURETANO/POLIANILINA (PU/PANI)

Norma-Aurea Rangel-Vázquez^{1,2*}, René Salgado-Delgado², Edgar García-Hernández², Ana
María Mendoza-Martínez³

1) Departamento de Metalmecánica del Instituto Tecnológico de Querétaro. Avenida Tecnológico Esq. Mariano Escobedo s/n, Col. Centro, CP 76000, Querétaro, México. Correo electrónico: norma_rangel79@yahoo.com.mx

2) División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Zacatepec. Calzada Instituto Tecnológico Num. 27, Col. Ampliación Plan de Ayala, CP. 62780 Zacatepec, Morelos, México.

3) División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N Col. Los Mangos, CP 89440, Ciudad Madero, Tamaulipas, México.

Recibido: Julio de 2009; Aceptado: Diciembre 2009

RESUMEN

En esta investigación, la cinética de la hidrólisis enzimática de IPN's de poliuretano/polianilina (PU/PANI) (90/10, 80/20 y 70/30, respectivamente) fue estudiada para calcular el orden de reacción, el cual fue corroborado mediante la aplicación del método diferencial y la simulación a través de métodos semi-empíricos y cuánticos, además se obtuvo la energía libre de *Gibbs* para determinar el desarrollo de la hidrólisis. El software *Mintab* estableció los porcentajes de efectividad de las reacciones de hidrólisis, lo cual indicó matemáticamente que las IPN's son susceptibles a la hidrólisis de la enzima ureasa. La técnica de caracterización empleada fue la espectroscopia de infrarrojos por transformada de *Fourier* para identificar los grupos funcionales que disminuyeron con la hidrólisis así como los productos de la hidrólisis, las pérdidas en peso de las IPN's fueron determinadas mediante el software IR *Mentor* y analizadas con el software *Minitab* para calcular la efectividad de las respectivas hidrólisis.

Palabras claves: IPN's, cinética, orden de reacción, poliuretano, polianilina

ABSTRACT

In this research the kinetics of the enzymatic hydrolysis of IPN's with polyurethane/polyaniline (PU/PANI) (90/10, 80/20 and 70/30, respectively) was studied to determine the reaction order, which was corroborated by means of the application of the differential method and the simulation through semi-empirical and quantum methods, besides being obtained the energy free of *Gibbs* that established the development of the hydrolysis. By means of *Minitab* the effectiveness percentages of the hydrolysis reactions were obtained, which indicated mathematically that the IPN's are susceptible to the hydrolysis due to urease enzyme. The technique of used characterization was the *Fourier* Transform Infrared Spectroscopy to identify the functional groups that decrease with the hydrolysis as well as the products of the hydrolysis, the losses weight were determinates in the different IPN's by means IR *Mentor* software and analyzed with *Minitab* software for calculated the effectiveness of different hydrolysis

Keywords: IPN's, kinetic, reaction order, polyurethane, polyaniline.

1. INTRODUCCIÓN

Un concepto de IPN's, es la combinación de dos polímeros, en forma de red, de las cuales al menos uno de ellos es sintetizado y/o entrecruzado en presencia del otro sin ningún tipo de enlace covalente entre ellos. Las IPN's, se originan cuando dos polímeros que son incompatibles se entrelazan en condiciones en las que sí son compatibles de manera que un polímero lineal queda atrapado en la red de otro polímero [1,2]. El grado de entrecruzamiento se define como la concentración de puntos de unión efectivos en la red polimérica. Un aumento del grado de entrecruzamiento en una muestra, es causa de que el material sea amorfo, más rígido, con mayores módulos, reduciendo su elongación y el hinchamiento por disolventes, así como incrementar la

temperatura de transición vítrea [3]. Es precisamente, la naturaleza de la interfase la que se ha utilizado para hacer una clasificación general de estos nuevos materiales atendiendo a la naturaleza de la interacción entre los componentes que forman dichos materiales (PU y PANI) se hace factible el diseño de nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos que satisfagan importantes aplicaciones [4,5]. Las enzimas, en los sistemas biológicos constituyen las bases de las complejas y variadas reacciones que caracterizan los fenómenos vitales y algunas de ellas catalizan la hidrólisis de los materiales, la cual se produce cuando el polímero tiene principalmente enlaces inestables y algún grado de hidrofilia [6]. La característica principal de una reacción catalizada enzimáticamente es que ocurre en un lugar específico del enzima, es decir, el *sitio activo*. La molécula fijada en el sitio activo y sobre la que actúa el enzima se denomina *sustrato*. La interacción de la enzima con el sustrato (reactivo), para formar un complejo intermediario, posteriormente, la descomposición del complejo intermediario para formar los productos y regenerar la enzima. La función de la enzima es degradar la urea en amoníaco y dióxido de carbono [7]. La ureasa se produce a partir de *Lactobacillus fermentum*. Dicha enzima pertenece al grupo de las ureasas denominadas, ureasas ácidas. Se activa a pH bajo. *Lactobacillus fermentum* se cultiva en medio sintético. Después de la fermentación se filtra el cultivo, se lava con agua y las células se matan en alcohol de 50% vol., la suspensión se seca por liofilización o por pulverización. La preparación consiste en un polvo formado por células muertas enteras que contienen la enzima.

La ureasa se presenta bajo forma de polvo cristalino, blanco e inodoro. La velocidad de una reacción química puede medirse como la velocidad de formación de uno o más de sus productos o bien la velocidad de utilización de sus reactivos. Intuitivamente podemos suponer que al aumentar la concentración de los reactivos la probabilidad de interacción de los mismos aumenta conjuntamente con la velocidad que procede tal reacción. Ambas variables (velocidad de reacción y concentración de los reactivos) son directamente proporcionales, así que matemáticamente debe existir un valor constante, de esta manera podemos escribir:

$$v_r = k \cdot [\text{reactivos}]^n$$

El exponente n indica el orden de la reacción. Así, si $n = 1$, estamos en presencia de una reacción de primer orden donde la velocidad es proporcional a la concentración de un solo reactivo $v_r = k[A]$. Análogamente, cuando $n = 2$, la velocidad es proporcional al producto de las concentraciones de dos reactivos o al cuadrado de la concentración de uno solo. Este tipo de reacciones reciben el nombre de segundo orden $v_r = k \cdot [A] [B] = k [A]^2$ La importancia de determinar el orden de una reacción química radica en que a partir de ese parámetro puede obtenerse información sobre el mecanismo molecular en que opera. El pH no afecta la actividad enzimática

directamente sino que modifica la concentración de protones. Los protones además de alterar la estructura de la enzima y el sustrato, pueden participar también en la reacción como sustrato o producto. En esos casos, la concentración de protones afecta directamente la velocidad de la reacción [8]. Desde el punto de vista teórico, con los medios computacionales actuales se puede calcular la geometría, energía y frecuencias vibracionales de la molécula en función de la coordenada de reacción, lo que permite determinar con bastante exactitud las velocidades de reacción mediante modelos teóricos [9-11]. Obviamente, hay algunas desventajas en el uso de las simulaciones clásicas para el cálculo de las velocidades de reacciones unimoleculares. Primero, las simulaciones son caras desde el punto de vista computacional; no son, a menudo, factibles a energías cercanas al umbral de reacción ya que el tiempo requerido para la reacción puede ser muy superior al necesario para realizar integraciones numéricas exactas de las ecuaciones del movimiento.

Más importante aun es la violación de la energía del punto cero, que es más acusada para aquellas trayectorias que se inician en los reactivos y se siguen hasta los productos, dado que las trayectorias pueden pasar por el estado de transición con una energía inferior a la energía del punto cero en los modos perpendiculares al camino de reacción. Este problema tan importante ha sido muy discutido en la bibliografía durante los últimos años. Afortunadamente, la mayoría de los procesos de interés para los químicos pueden ser descritos clásicamente; sin embargo, fenómenos debidos a los efectos de interferencia, como el efecto túnel, pueden ser importantes en la isomerización, disociación y reacciones bimoleculares. El tratamiento apropiado de la dinámica multidimensional y de los efectos cuánticos en sistemas grandes generalmente requiere el uso de aproximaciones semiclásica [11]. *Hyperchem* es una suite completa de modelado molecular que lleva hasta su PC todas las herramientas necesarias para la simulación química y el cálculo y visualización de propiedades moleculares. Incluye una amplia selección de métodos de mecánica cuántica, mecánica molecular y dinámica molecular que se complementan con sofisticadas capacidades de visualización 3D y animación [12,13]. El objetivo de la investigación fue determinar mediante la hidrólisis enzimática el orden de reacción de las diversas IPN's sintetizadas mediante diferentes aplicaciones teóricas y experimentales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales. Hexanodiol (118,17 g/mol, *Fluka*), N-metilpirrolidina (85,15 g/mol, *Aldrich*), HDI (168,2 g/mol, *Fluka*), isopropanol (60,10 g/mol, *Sigma-Aldrich*), anilina (93,126 g/mol, *Sigma-Aldrich*), persulfato de amonio (228,20 g/mol, *Fluka*), HCl (36,46 g/mol, *Sigma-Aldrich*), hidróxido de sodio (35,10 g/mol, *Aldrich*).

2.2. Métodos.

2.2.1. Síntesis de los materiales compuestos de Poliuretano/Polianilina (PU/PANI). La síntesis se realizó a través de la reacción entre las cadenas de PU mediante los grupos NCO y la PANI disuelta en el N-metilpirrolidina, las concentraciones de PANI fueron 10, 20 y 30% m/m con un tiempo de reacción de 6 horas. Posteriormente, los materiales fueron dopados mediante ácido alcanforsulfónico (CSA), finalmente, al término de la reacción, el producto obtenido fue vertido en placas de teflón y curados durante 72 horas (véase la Figura 1) [14].

2.2.2. Pruebas de hidrólisis enzimática de los materiales compuestos. En diferentes soluciones tampón se adicionó la enzima ureasa en concentraciones de 0,1%. Los IPN's (90/10, 80/20, 70/30) de 0,1 g se colocaron en viales previamente esterilizados, agregando 15 mL de la solución tampón con la enzima. Posteriormente se incubaron los viales a temperaturas que se muestran en la Tabla 1 (temperaturas de reacción), con un tiempo de incubación de 15 días [6].

Tabla 1. Propiedades de la enzima *Ureasa*.

<i>Nombre comercial</i>	<i>Ureasa</i>
Enzima	Hidrolasa
Fuente	Habas
pH	8
Temperatura de reacción	25°C
Peso molecular	162.000 g/mol
Marca	<i>Fluka</i>
Pureza	80%

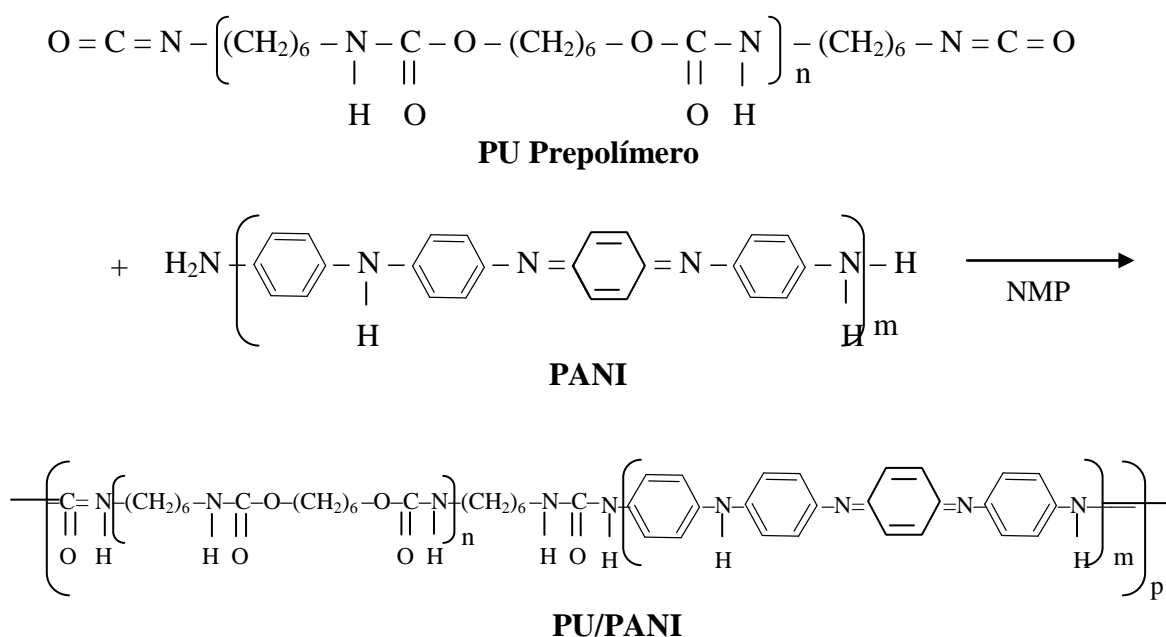


Figura 1. Mecanismo de reacción del PU/PANI.

2.2.3. Cinética enzimática mediante ecuaciones cinéticas. En la Tabla 2 se muestran las ecuaciones que representan los órdenes de reacción (1, 1,5 y 2) para la hidrólisis enzimática de las IPN's (90/10, 80/20, 70/30) [6].

Tabla 2. Ecuaciones representativas de los órdenes de reacción para estudios de cinética.

<i>Orden 1</i>	<i>Orden 1,5</i>	<i>Orden 2</i>
$\ln[S] = \ln[S]_0 - Kt$	$\frac{1}{S^{0.5}} = \frac{1}{S_0^{0.5}} - \frac{Kt}{2}$	$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} - Kt$

2.2.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR). Se utilizó un espectrómetro de IR por Transformadas de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, mediante la técnica de pastilla con KBr, empleando 200 mg de KBr y 2 mg de muestra y 16 barridos [6].

Los cálculos teóricos de las estructuras electrónicas de los materiales se llevarán a cabo mediante Hyperchem. Los análisis se realizarán en una computadora personal (Intel Core 2, 980 MHz, 1 Gb RAM). Los cálculos de la geometría de optimización y molecular dynamic se efectuarán con los métodos de mecánica molecular de Amber y MM+ y utilizando el algoritmo de Polar-Ribiere con un valor de terminación del RMS gradient de 418 J/(mol Å) [15]. La opción de molecular dynamic se ejecutará con una temperatura de simulación de 27°C [12].

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Análisis de FTIR. Son varios los factores que intervienen en la degradación de un material polimérico, entre los cuales se encuentran: su estructura, distribución y peso molecular, cristalinidad, conformación, el impedimento estérico, tratamientos térmicos que se le hayan aplicado, procesos de obtención, etc. La degradación provoca modificaciones estructurales en el sustrato debido a que se rompen los enlaces C–O, C–H y C–C. en la biodegradación se generan fragmentos de menor peso molecular como oligómeros hasta que la cadena carbonada se convierte en CO₂ y agua por el metabolismo enzimático en los sustratos. En términos de degradación de polímeros biocompatibles se han reportado investigaciones de implantes de tejido, algunos de estos materiales a partir de isocianatos como HDI, BDI y LDI [16]. En las Figuras 2–4, se muestran los espectros de FTIR de las diversas relaciones de PU/PANI (90/10, 80/20 y 70/30 de PU/PANI, respectivamente), en donde, se apreciaron las bandas características de la hidrólisis, de 1.397 a

1.264 cm^{-1} del estiramiento C-O, de 1.169 a 1.156 cm^{-1} y de 1.038 a 1.022 cm^{-1} atribuidos al estiramiento del enlace C-O del grupo uretano formado de la hidrólisis. Finalmente, se apreció que la degradación se efectuó principalmente en la relación 90/10 debido a un mayor presencia de PU en las IPN's [17-19]. Además, a 1.715 cm^{-1} se observó la disminución del estiramiento C=O, así como en las bandas relacionadas con los grupos amida I de la urea y el anillo bencénico de la urea, cuyas bandas se determinaron a 1.632 y 1.598 cm^{-1} , respectivamente, a 1.213 cm^{-1} se asignó a la amida III del grupo uretano, a 1.250 cm^{-1} correspondió a los enlaces NH y CN de estiramiento de la amida terciaria de la urea y el uretano [6].

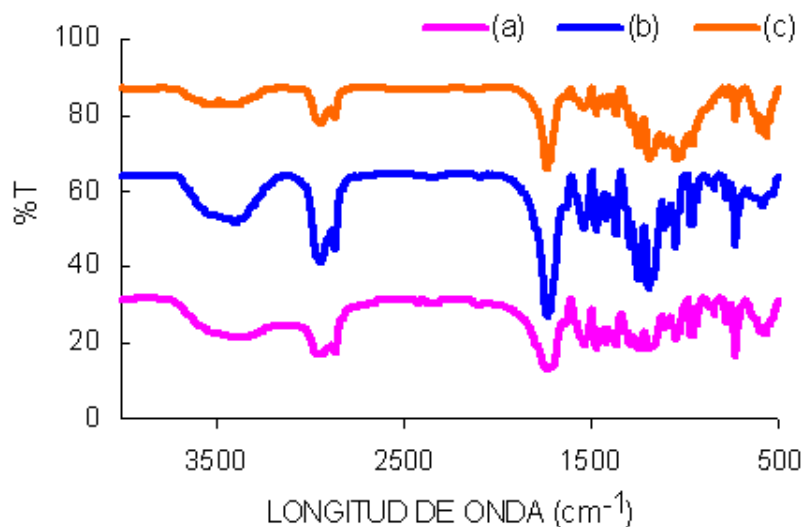


Figura 2. Espectro de FTIR de la relación 90/10 de PU/PANI después de la degradación con la enzima ureasa. a) 5 días b) 10 días y c) 15 días.

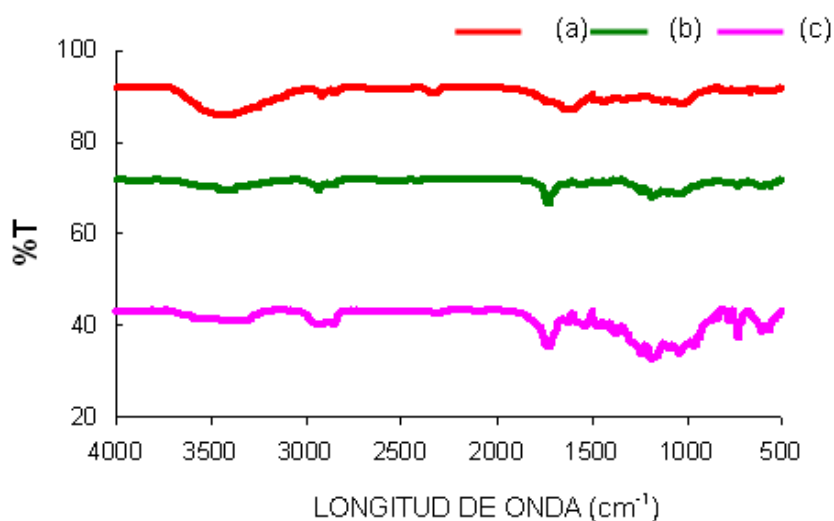


Figura 3. Espectro de FTIR de la relación 80/20 de PU/PANI después de la degradación con la enzima ureasa. a) 5 días b) 10 días y c) 15 días.

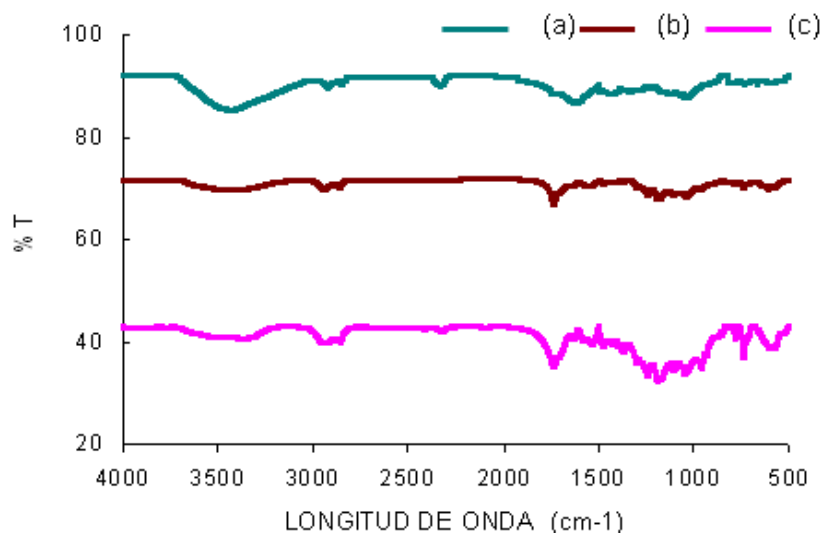


Figura 4. Espectro de FTIR de la relación 70/30 de PU/PANI después de la degradación con la enzima ureasa. a) 5 días b) 10 días y c) 15 días

3.2. Análisis mediante Minitab después de la hidrólisis enzimática mediante la enzima Ureasa. La degradación de las diferentes IPN's de PU/PANI no se llevó a cabo completamente, debido a que los porcentajes de pérdida en peso obtenidos mediante el análisis de los espectros a través del software IR *Mentor*, los cuales se muestran en la tabla 3 (IPN's de PU/PANI de 90/10, 80/20 y 70/30, respectivamente), se observó que conforme transcurrió el tiempo, el porcentaje de pérdida en peso se incrementaba en ambos materiales, esto debido a que la enzima tiene mayor acción en el ataque a los enlaces del grupo uretano, finalmente, fueron analizados mediante Minitab y se encontró que las efectividades de la degradación fueron 88, 89,6 y 89,98%, respectivamente.

Tabla 3. Porcentajes de pérdida en peso de los materiales compuestos de PU/PANI (90/10, 80/20 y 70/30, respectivamente, a diferentes periodos de tiempo utilizando la enzima ureasa.

<i>Tiempo</i> <i>Días</i>	<i>90/10</i> <i>%Pérdida en peso</i>	<i>80/20</i> <i>%Pérdida en peso</i>	<i>70/30</i> <i>%Pérdida en peso</i>
0	0,00	0,00	0,00
5	2,18	1,71	1,54
10	4,29	2,63	2,25
15	5,30	3,29	2,96

3.3. Método diferencial. La Tabla 4 muestra las relaciones de 90/10, 80/20 y 70/30 de PU/PANI, en donde se empleó el método diferencial para comparar los diversos órdenes de reacción (1, 1,5 y 2), determinándose que el mecanismo de reacción se ajustó a primer orden en

cada una de las relaciones, debido a que las velocidades de las constantes para orden 1 comparadas a los diversos días presentaron menores cambios, es decir, son más constantes, mientras que para orden 1,5 y 2 el valor de las constantes exhibieron cambios importantes a los diversos tiempos, por lo cual se considera la cinética de orden 1. Estos resultados son similares a los reportados por Rangel quien determinó que los materiales reforzados mezclados y soportados de PU/HA son vulnerables a las reacciones de hidrólisis mediante la acción de las enzimas papaína, ureasa y esterasa, las cuales se llevó a cabo mediante una adsorción hidrófoba en la superficie seguida de la hidrólisis del enlace éster del PU comprobándose la cinética de orden 1 [6]. Ayad y col. estudiaron la cinética de formación de películas de PANI en donde concluyeron que la reacción se ajustó a primer orden [15]. Ma y col. determinaron la cinética de polimerización de la anilina de orden 1 concluyendo que el incremento de la concentración de radicales generaba que la polimerización iniciara [17]. Yano y col. estudiaron la electropolimerización de la anilina mediante técnicas cronoamperímetras en donde describieron la cinética por etapas concluyendo que en las dos etapas se obtenía una regresión lineal a través de la cual se ajusta a orden 1. Esto debido que la constante de velocidad dependía de la concentración, generando que el mecanismo de reacción sea el mismo en las dos etapas, aunque el complejo de activación también dependía de la concentración [20].

Tabla 4. Órdenes de reacción de las relaciones 90/10, 80/20 y 70/30 de PU/PANI determinados con el método diferencial.

Relación	90/10			80/20		
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 1,5	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 1,5	<i>n</i> = 2
Tiempo						
Días						
0	0,0359	0,0467	0,0514	0,0342	0,0437	0,0503
5	0,0351	0,0439	0,0419	0,0329	0,0401	0,0428
10	0,0345	0,0391	0,0358	0,0318	0,0363	0,0372

Tabla 4. Continuación.

Relación	70/30		
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 1,5	<i>n</i> = 2
Tiempo			
Días			
0	0,0279	0,0388	0,0406
5	0,0274	0,0258	0,0278
10	0,0271	0,0128	0,0152

3.4. Hyperchem. La mecánica cuántica puede ser usada para calcular un amplio intervalo de propiedades estructurales y termodinámicas [21]. En la Tabla 5 se muestran los resultados determinados mediante la aplicación de software *Hyperchem* en los métodos de mecánica cuántica y semiempírico, con los cuales se apreció que el orden de reacción para las diversas relaciones de PU/PANI (90/10, 80/20 y 70/30, respectivamente) se ajustó a orden 1, comprobándose los resultados del método diferencial, además de apreciarse que las diferentes reacciones se llevaron a cabo debido a que las energías totales representan la energía libre de *Gibbs* y al ser negativa significó que las diversas reacciones ocurrieron. Los resultados de la simulación de la hidrólisis mediante la enzima ureasa, se realizaron durante la primera etapa del mecanismo de reacción de acuerdo al método de *Karplus*, en donde ocurre un ataque nucleofílico del átomo de carbono del grupo carbonilo mediante la molécula de agua, la cual se llevo a cabo debido al sitio activo de la enzima, por lo que, la hidrólisis fue notoria [22].

Tabla 5. Órdenes de reacción determinados mediante *Hyperchem* para las IPN's de PU/PANI, respectivamente.

<i>Relación</i>		<i>90/10</i>		<i>80/20</i>	
<i>Método</i>	<i>Modelo</i>	<i>Total de energía (J/mol)</i>	<i>n</i>	<i>Total de energía (J/mol)</i>	<i>n</i>
PM3	Cuántico Semiempírico	-8.75 X 10 ⁷	0,998	-8.70 X 10 ⁷	0,996
AM 1	Cuántico Semiempírico	-1.71 X 10 ⁸	0,995	-1.68 X 10 ⁸	0,993
MM+	Mecánica Estadística	-1.61 X 10 ⁸	0,996	-1.59 X 10 ⁸	0,993
<i>Amber</i>	Mecánica Estadística	-1.59 X 10 ⁸	0,995	-1.55 X 10 ⁸	0,991

Tabla 5. Continuación.

<i>Relación</i>		<i>70/30</i>	
<i>Método</i>	<i>Modelo</i>	<i>Total de energía (J/mol)</i>	<i>n</i>
PM3	Cuántico Semiempírico	-8.62 X 10 ⁷	0,993
AM 1	Cuántico Semiempírico	-1.60 X 10 ⁸	0,992
MM+	Mecánica Estadística	-1.53 X 10 ⁸	0,991
<i>Amber</i>	Mecánica Estadística	-1.48 X 10 ⁸	0,990

4. CONCLUSIONES

Con los estudios de cinética mediante el método diferencial se determinó que el orden de reacción para las diferentes relaciones de PU/PANI (90/10, 80/20 y 70/30, respectivamente) fue de primer orden, debido a que las velocidades de las constantes para orden 1 comparadas a los diversos días presentan menores cambios, es decir, son más constantes, mientras que para orden 1,5 y 2 el valor de las constantes presentan cambios importantes a diversos tiempos, por lo cual se considera la cinética de orden 1. Utilizando el software *Hyperchem* mediante el método de mecánica cuántica y semiempíricos, se comprobó que el orden de reacción fue de primer orden para cada una de las relaciones de PU/PANI, además se determinaron las energías libre de *Gibbs* con los cuales se corroboró que las reacciones de hidrólisis se llevaron a cabo. Mediante FTIR se detectaron los cambios en los espectros de las tres IPN's, lo cual indicó que la hidrólisis ocurrió al disminuir la intensidad de la banda de absorción a 1.042 cm^{-1} , correspondiente al enlace éster, debido a una asociación rápida de la enzima (E) con el sustrato (S) para formar el complejo enzima-sustrato (ES) el cual posteriormente se convierte en productos y enzima.

Agradecimientos. A la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST) por la beca otorgada 402003076MP. Al Departamento de *Metalmecánica del Instituto Tecnológico de Querétaro*, a la División de Estudios de Posgrado e Investigación del *Instituto Tecnológico de Zacatepec (México)*, a la División de Estudios de Posgrado e Investigación del *Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (México)*.

BIBLIOGRAFÍA

1. Parizel N, Meyer G, Weill G, *Polymer*, **36**, 2323 (1994)
2. Olvera IV, Rivera AJL, Antonio CRC, Mendoza MAM, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **8**(4), 313 (2007)
3. Vega-Baudrit J, Sibaja-Ballesteros M, Hernández-Hernández M E, Alvarado-Aguilar P, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **7**(2), 99 (2006)
4. Oteo J L, Elvira M R, Alonso L, Rubio J, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V*, **45**(2), 96-102 (2006)
5. García O, Costela A, García Moreno I, Satre R, *Revista de Plásticos Modernos*, **84** (554), 198 (2002)
6. Rangel VNA, De Alva SHE, Romero GJ, Rivera AJL, García-Hernández E, Salgado-Delgado R, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **9**(1), 25 (2008)
7. Vasic-Racki D, Krag U and Liese A, *Chem. Biochem. Eng. Q*; **17**(1), 7 (2003)
8. Xiao J, Poulsen M, Feng DQ, Reddy DJM, Takacs J, Zhang S, Ducharme M, Dowben PA, *J. Physical: Condensed Matter*, **18**(13), L155 (2006)
9. Zayzoune S, Mazroui M, Boughaleb Y, *The Moroccan Statistical Physical and Condensed Matter Society*, **6**(1), 83 (2005)
10. Freyhult E, Gustafsson K, *Biophysical J.*, **84**, 2264 (2003)
11. Martínez-Núñez E, Vázquez S, *Quim Nova*, **25**(4) (2002) doi: 10.1590/S0100-40422002000400013
12. Park JH, Ye M, Park K, *Molecules*, **10**, 151 (2005)
13. Rodríguez PC "Síntese Caracterização e Correlações Estrutura/Propriedades de Redes Mistas de Polianilina/Poliuretano Com Arquitetura Molecular Pré-Desenhada", Tesis de Doctorado en Ciencias; Universidade Federal do Paraná (Brasil), (2004)
14. Gum WF, Riese W, Ulrich H "Reaction Polymers: Chemistry, Technology, Applications, Markets", Editorial Hanser Publishers, Nueva York, 1992. Cap. 4; pags. 736-743.
15. Ayad M M, Gemaey A H, Salahuddin N, Shenashin M A, *J. Colloid Interface Science*, **263**(1), 196 (2003)
16. Gil PA, Jaramillo F, Cruz RLJ, *Scientia et Technica*, **13**(36), 1 (2007)
17. Ma L, Yan J, Gan M, Qiu W, He L, Li J, *Polymer Testing*, **27**, 683 (2008)

18. Gregorí VBG, Guerra M, Mieres G, Alba L, Brown A, Rangel-Vázquez NA, Sosa M, de la Hoz Y, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **9**(4), 377 (2008)
19. Cangemi JM, Dos Santos AM, Neto SC, Chierice GO, *Polímeros*, **18**(3), (2008) doi: 10.1590/S0104-14282008000300004
20. Yano J, Yoshikawa K, Kitani A, *Analytical Sciences*, **13**, 741 (1997)
21. Jordà EC “*Estudio Teórico de Nucleobases: Implicaciones Estructurales en Ácidos Nucleicos*”, Tesis de Doctorado; Barcelona, España, Universidad de Barcelona, 1999.
22. Estiu G, Merz KM, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(22), 9 (2004)