

## SÍNTESIS DE HIDROGELES DE POLI(ÁCIDO ITACÓNICO-co-METACRILATO DE METILO)

M. Carrillo<sup>1</sup>, M. Vivas<sup>1</sup>, L. Jiménez<sup>1</sup>, L. Hernández<sup>1</sup>, M. Ramírez<sup>2</sup>, I. Katime<sup>3</sup>

<sup>1</sup>) Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre. Vicerrectorado Barquisimeto. Departamento de Ingeniería Química, Venezuela. Correo electrónico: mcarrillo@unexpo.edu.ve; mirteliz@hotmail.com

<sup>2</sup>) Universidad de Los Andes, Departamento de Química, Grupo de Polímeros, Mérida Venezuela

<sup>3</sup>) Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apartado 664. Bilbao, España

Recibido: Noviembre de 2008; Aceptado: Mayo 2009

### RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de hidrogeles mediante la copolimerización radical del ácido itacónico (AI) con el metacrilato de metilo (MMA), en solución 50:50 de agua:etanol a 60°C utilizando AIBN como iniciador y N,N'-metilenbisacrilamida (NMBA) como agente entrecruzante. El objetivo principal planteado para desarrollar este trabajo fue fijar las condiciones adecuadas de síntesis para obtener los copolímeros de ácido itacónico-co-metacrilato de metilo donde se pudiera establecer un equilibrio entre la proporción de comonómeros hidrófilo/hidrófobo, la proporción de iniciador y la proporción de entrecruzante utilizados, con la finalidad de obtener el copolímero con las mejores propiedades físico-químicas, para lo cual se ensayaron las siguientes condiciones: a) proporción de comonómeros desde 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50 de AI/MMA; b) proporción de iniciador entre 0,50 y 0,75% molar de AIBN y c) proporción de entrecruzante entre 1 y 2% molar de NMBA. La purificación de los polímeros obtenidos se realizó mediante lavados sucesivos con etanol, dejándose secar a temperatura ambiente para su posterior caracterización por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Una vez caracterizados los polímeros se realizaron estudios preliminares de absorción, liberación y re-absorción de agua con el fin de verificar la reversibilidad del proceso, además de establecer la composición de alimentación óptima del copolímero de acuerdo a su capacidad de absorción de agua.

**Palabras claves:** Hidrogeles, copolímeros, ácido itacónico.

### ABSTRACT

This paper describes the synthesis of hydrogels by radical copolymerization itaconic acid (AI) with methyl methacrylate (MMA), 50:50 solution of water: ethanol at 60° C using AIBN as an initiator and N, N'-methylenbisacrilamide (NMBA) as agent intersect. The main objective raised to develop this work was to set the right conditions for the synthesis of itaconic acid-co-methyl methacrylate copolymers where he could strike a balance between the proportion of comonomer hydrophilic / hydrophobic, the ratio of initiator and the proportion of agent intersect used, with the aim of obtaining the copolymer with the best physical-chemical properties, which were tested the following conditions: a) proportion of comonomer from 80:20, 70:30, 60:40 and 50:50 of AI/MMA; b) ratio of initiator between 0.50 and 0.75% of molar AIBN and, c) agent intersect ratio of between 1 and 2% of molar NMBA. Purification of the polymers was obtained by successive washes with ethanol, leaving it to dry at room temperature for further characterization by means of spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR). Once characterized polymers were conducted preliminary studies of absorption, release and re-absorption of water in order to ascertain the irreversibility of the process, in addition to setting the composition of optimal feeding of copolymer according to their ability to absorb water.

**Key words:** Hydrogels, copolymers, itaconic acid.

### INTRODUCCIÓN

Los geles se pueden definir como un tipo de material de base polimérica caracterizado por su extraordinaria capacidad para absorber agua y diferentes fluidos [1]. Cuando el gel absorbe agua

o soluciones acuosas se denomina hidrogel. La hidrofilia de estos geles es debido a grupos como: -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, y -SO<sub>3</sub>H. Esta propiedad de absorber agua les convierten en materiales de enorme interés, sobre todo en la medicina como sistemas de liberación controlada y/o sostenida de principios activos, dispositivos para diagnóstico, sustrato para el cultivo de células, geles para electroforesis, desintoxicantes sanguíneos, membranas para hemodiálisis, sistemas terapéuticos biodegradables, lentes de contacto e implantes [2]. Estos hidrogeles se obtienen mediante polimerización y entrecruzamiento simultáneo de uno o varios monómeros mono o polifuncionales. Las características de estos monómeros (tipo de los grupos que lo forman) y el grado de entrecruzamiento determinan las propiedades de hinchamiento del xerogel (gel seco) y, por tanto, su aplicabilidad. En la mayoría de los casos, un solo monómero no proporciona al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas y gran retención de agua, por ello es necesario recurrir a la copolimerización [3], para poder obtener un mejor compromiso de estas dos propiedades. Los monómeros más utilizados para preparar hidrogeles pueden dividirse estructuralmente en tres categorías [4]:

► Monómeros con sustituyentes laterales no ionizables. En esta categoría pueden ser incluidos la N-vinil-2-pirrolidona, el metacrilato de 2-hidroxietilo, etc.

► Monómeros con grupos funcionales ionizables, tales como los ácidos acrílicos, metacrílicos, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, ácido vinil-sulfónico, acrilamida, metaacrilamida, ácido itacónico, etc. Los hidrogeles preparados a partir de estos monómeros adsorben, en general grandes cantidades de agua y por ello presentan muy pobres propiedades mecánicas por sí solos. Por esta razón, las estructuras mencionadas se utilizan para modificar otros monómeros menos hidrófilos.

► Monómeros cuyo grupo lateral consiste en dos grupos cargados y unidos a la cadena principal (monómeros *zwiteriónicos*).

## **METODOLOGÍA**

La síntesis de los copolímeros de ácido itacónico y metacrilato de metilo se realizó mediante polimerización radical en solución, empleando AIBN como iniciador y N,N'-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante. La polimerización se realizó a  $60 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Se utilizó la mezcla de líquidos: agua-etanol, en una proporción 50:50 como medio de reacción. La mezcla de todos los reactivos se realizó en una ampolla de vidrio y bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución homogénea, que se dejó a  $60^\circ\text{C}$  en una estufa. Las composiciones ensayadas de cada uno de los reactivos involucrados en la síntesis se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de la mezcla de alimentación.

<i>%p/pAI</i>	<i>%p/p MMA</i>	<i>%mol AIBN</i>	<i>%mol NMBA</i>
50	50	0,50	1,00
50	50	0,75	1,00
60	40	0,50	1,00
60	40	0,50	1,50
60	40	0,75	1,50
65	35	0,75	1,50
70	30	0,75	1,50
80	20	0,75	1,50
80	20	0,75	2,00

Debemos aclarar que tanto la cantidad de iniciador (AIBN) como la de entrecruzante (NMBA) utilizados en las síntesis se calculó en base a la cantidad en moles del ácido itacónico y del metacrilato de metilo utilizados, partiendo de 1 g de mezcla de estos monómeros. La caracterización de los copolímeros sintetizados se realizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* (FTIR) para lo cual se pulverizó finamente el xerogel (gel seco) y se mezcló con KBr para obtener, por compresión, las pastillas que luego se utilizaron para su análisis espectroscópico. Los espectros de FTIR se obtuvieron promediando 16 barridos.

Una vez caracterizados los hidrogeles obtenidos se procedió a realizar estudios de hinchamiento de aquellos materiales que presentaron la mejor consistencia mecánica (hidrogeles AI/MMA 60/40, 65/35 y 70/30 con 0,75% de AIBN y 1,5% de NMBA), aplicando el siguiente procedimiento: Pasadas las 24 horas de reacción se rompieron las ampollas y se extrajeron los copolímeros, los cuales presentaban una geometría cilíndrica. A partir de éstos se cortaron discos de aproximadamente 1 cm de espesor tratando de realizar un corte lo más uniformemente posible; estos discos se lavaron con etanol durante 7 días (para eliminar restos de monómero residual y otros componentes de la reacción) y se dejaron secar a temperatura ambiente hasta peso constante para obtener el xerogel. Los discos así preparados se sumergieron en agua destilada a temperatura ambiente para efectuar el estudio de hinchamiento, el cual se realizó midiendo gravimétricamente la ganancia de peso de los discos debido a la migración de agua hacia el interior de éstos hasta obtener un hinchamiento máximo, el cual fue considerado como el punto de equilibrio de la absorción de agua. Una vez alcanzado el equilibrio de absorción se procedió a dejar secar el material a temperatura ambiente hasta obtener peso constante para posteriormente someter este mismo

material seco (xerogel) a un nuevo proceso de absorción con la finalidad de verificar la reversibilidad del proceso.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se logró establecer que el AIBN resulta un iniciador adecuado para la síntesis de copolímeros de ácido itacónico-co-metacrilato de metilo bajo las condiciones de reacción empleadas. Es de hacer notar que sólo existen referencias bibliográficas de la síntesis de poli(ácido itacónico) y de hidrogeles derivados del ácido itacónico empleando persulfato de sodio como iniciador [5, 6], por otra parte, en la iniciación de la polimerización del metacrilato de metilo, los reportes indican que el iniciador empleado en algunos casos es el persulfato de amonio [7]. Bajo las condiciones de reacción empleadas en este trabajo se pudo obtener hidrogeles cuya apariencia física, de acuerdo a la proporción de alimentación de cada reactante utilizado, se resume en la Tabla 2. Puede observarse que la consistencia del material sintetizado depende tanto de la relación de los comonomeros empleados (hidrófilo/hidrófobo) como de la composición del agente entrecruzante utilizado; en este caso se tiene que para la relación 50:50 de ácido itacónico/metacrilato de metilo a pesar de que se cuenta con una alta proporción del comonomero hidrófobo (el cual le imparte consistencia al material sintetizado mejorando sus propiedades mecánicas [1]) se obtiene un material poco consistente con pobres propiedades mecánicas, hecho este que se podría atribuir a la poca proporción de agente entrecruzante utilizado para realizar la polimerización, lo que origina un material con pocas uniones entre cadenas dando como resultado una red tridimensional del polímero muy poco entramada.

Tabla 2. Características físicas del material obtenido en función de la proporción de alimentación de cada reactivo.

<i>% p/p AI</i>	<i>% p/p MMA</i>	<i>% mol AIBN</i>	<i>% mol NMBA</i>	<i>Aspecto físico del material obtenido</i>
50	50	0,50	1,00	Gel poco consistente
50	50	0,75	1,00	Gel poco consistente
60	40	0,50	1,00	Gel poco consistente
60	40	0,50	1,50	Gel poco consistente
60	40	0,75	1,50	Gel excelente consistencia
65	35	0,75	1,50	Gel excelente consistencia
70	30	0,75	1,50	Gel excelente consistencia
80	20	0,75	1,50	Líquido viscoso
80	20	0,75	2,00	Líquido viscoso

El hecho de que el material presente menos puntos de unión entre las cadenas del polímero le confiere a éste mayor movilidad de estas cadenas dando como resultado un material menos consistente. En el caso extremo, cuando se tiene una alta proporción de comonomero hidrófilo y muy poca del comonomero hidrófobo (ácido itacónico/metacrilato de metilo 80/20%), a pesar de tener la más alta proporción de agente entrecruzante (2% de NMBA) tampoco se logra obtener el hidrogel con la consistencia adecuada, debido a que el comonomero en mayor proporción (ácido itacónico) presenta grupos funcionales ionizables que le imparten al material muy pobres propiedades mecánicas.

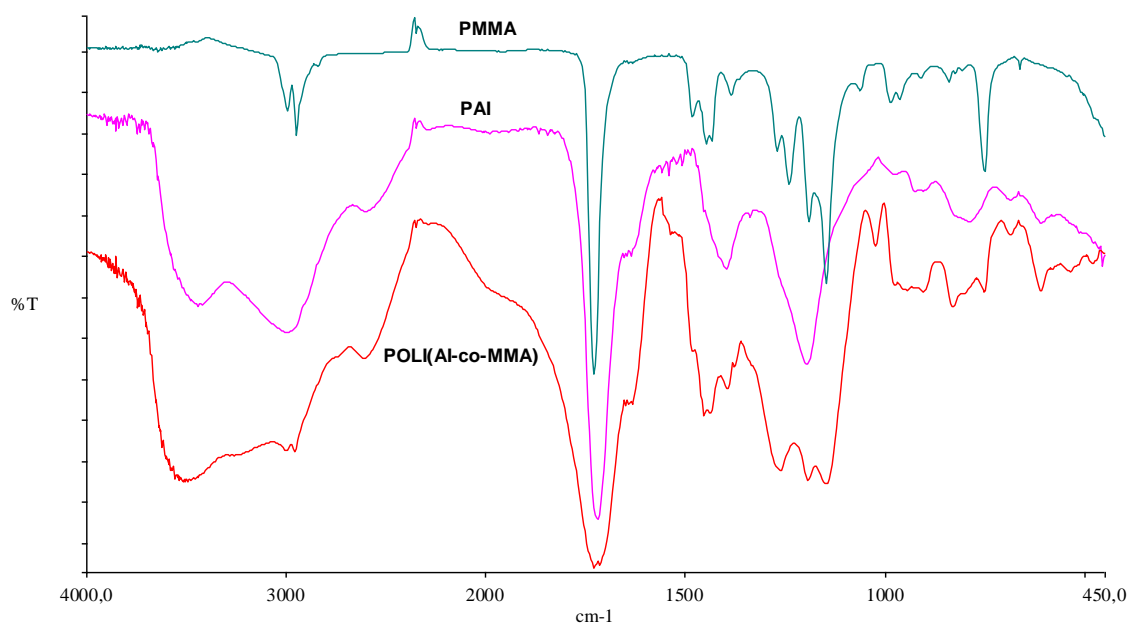


Figura 1. Espectros FTIR del poli(metacrilato de metilo), poli(ácido itacónico) y del hidrogel poli(ácido itacónico-co-metacrilato de metilo) (muestra poli(AI-co-MMA) al 70/30).

En cuanto a la caracterización por FTIR se puede observar que en todos los casos los espectros infrarrojo de los hidrogeles sintetizados muestran bandas características que identifican a los grupos funcionales de los comonomeros involucrados (véase la Figura 1), indicando esto que efectivamente la estructura de los copolímeros sintetizados está compuesta tanto por el ácido itacónico como por el metacrilato de metilo. En la Figura 1 se muestran los espectros de FTIR de cada uno de los dos homopolímeros y de una muestra del copolímero entrecruzado (hidrogel) de ácido itacónico/metacrilato de metilo 70/30 como muestra representativa de todas las síntesis realizadas con la finalidad de comparar cada una de las señales que identifican a los homopolímeros con las señales presentes en el hidrogel y así establecer, a través del patrón de comparación, la identidad química del compuesto sintetizado. En estos espectros las señales resaltantes, en todos los productos, son las que se encuentran entre  $1.720$  y  $1.730\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos

carbonilos (C=O), que en el caso del homopolímero de poli(ácido itacónico) corresponde a los carbonilos de ácidos carboxílicos y en el caso del homopolímero del poli(metacrilato de metilo) corresponde al carbonilo del éster, mientras que en el copolímero poli(ácido itacónico-co-metacrilato de metilo) se encuentra representada por una señal algo ensanchada producto de la conjugación de ambos grupos carbonilos presentes en la estructura del copolímero sintetizado.

El grado de hinchamiento  $W(t)$  de los copolímeros fue seguido gravimétricamente de acuerdo a la siguiente ecuación (8, 9):

$$W(t) = \frac{m_w - m_0}{m_0}$$

donde  $m_w$  es el peso del disco en un tiempo  $t$  y  $m_0$  es el peso del disco del copolímero seco (xerogel). En la Tabla 3 se reportan los valores del grado de hinchamiento máximo para las muestras sintetizadas con proporciones de ácido itacónico/metacrilato de metilo de 60/40, 65/35 y 70/30, respectivamente, con 0,75% de AIBN y 1,5% de NMBA. Los valores de hinchamiento reportados son los promedios de tres mediciones realizadas.

Durante el proceso de hinchamiento se pudo observar que en las dos primeras horas luego de sumergidos los discos del xerogel en el agua éstos no presentaron variación apreciable en su espesor, permaneciendo prácticamente con el espesor original, no siendo así para tiempos superiores donde se observó un incremento considerable de sus dimensiones. Por otra parte, se puede observar, de acuerdo a los valores de hinchamiento máximo obtenido (Tabla 3), que efectivamente el proceso de hinchamiento se ve afectado por la composición del material, así se tiene que a medida que se aumenta la proporción de ácido itacónico en la mezcla de alimentación aumenta el grado de hinchamiento lo cual se puede atribuir al fuerte carácter hidrófilo de cada unidad monomérica del ácido itacónico que aporta dos grupos carboxílicos al sistema.

Tabla 3. Valores del hinchamiento máximo del material sintetizado con 0,75% de AIBN y 1,5% de NMBA.

<i>Muestra</i>	<i>Porcentaje ácido itacónico</i>	<i>W<sub>máxima</sub></i>
1	60	11,75
2	65	12,55
3	70	14,88

Otro aspecto importante de resaltar es que la integridad física del material sintetizado se ve afectada por la proporción de ácido itacónico presente en el hidrogel, ya que se observó que el material con 70% de ácido itacónico tendía a perder su consistencia e incluso a disgregarse a medida que transcurría el tiempo de permanencia del material en el agua, no siendo así para los materiales con 60 y 65% de ácido itacónico; estas pobres propiedades mecánicas en el hidrogel 70/30 ácido itacónico/metacrilato de metilo se puede atribuir a la presencia en grandes proporciones del monómero hidrófilo cuyos grupos funcionales ionizables le imparten estas características poco deseables (desde el punto de vista físico) al material.

Por otra parte, se pudo comprobar que el proceso de absorción-desorción de agua que presenta este hidrogel es reversible, lo que permite la reutilización del material obtenido.

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron hidrogeles de ácido itacónico-co- metacrilato de metilo bajo las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo, utilizando AIBN como iniciador. Además se pudo establecer que el porcentaje de entrecruzante (NMBA) determina las propiedades mecánicas del material sintetizado. Por otra parte, el hinchamiento máximo del hidrogel aumenta a medida que se incrementa la proporción de ácido itacónico en la mezcla de alimentación pero una proporción superior o igual al 70% de este componente en el hidrogel sintetizado con 1,5% molar de entrecruzante redundaba en la obtención de un material con muy pobres propiedades mecánicas que hasta puede llegar a disgregarse al permanecer en contacto con el agua durante un tiempo prolongado.

**Agradecimientos.** Los autores desean agradecer al *Ministerio de Ciencia y Tecnología FONACIT* de la *República Bolivariana de Venezuela* el financiamiento otorgado a través del proyecto F-2005000209, y a la Prof. *Blanca Rojas de Gascue* por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo de investigación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Escobar JL, García DM, Zaldivar D, Katime I, *Rev. Iberoam. Polím.*, **3**, 3 (2002)
2. Ambrosio L, De Santis R, Nicolais L, *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, **6**, 212, (1998)
3. Zaldivar D, Peniche C, Gallardo A, *Biomaterials*, **14**, 1073 (1993)
4. Katime I, Katime O, Katime D “*Los materiales inteligentes de este Milenio: los hidrogeles polímeros*” Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España 2004; Huglin M, Rego M, Gooda S, *Macromolecules*, **23**, 5359 (1990)
5. Vallés E, Durando D, Katime I, Mendizábal E, Puig J, *Polym. Bull.*, **44**, 109 (2000)

6. García DM, Escobar JL, Bocourt M, Bada N, Zaldivar D, Katime I, *Polímeros*, **4**, 93 (2003)
7. Zhang X, Zhuo R, Wernick JH, *Materials Letters*, **52**, 5 (2002)
8. Schatch E, Gevaert A, Kenawy E, Molly K, Verstraete W, Andriaensens P, Carleer R, Gelan J, *J. Controlled Release*, **39**, 327 (1996)
9. García D, Escobar J, Valerino A, Zaldivar D, Hernáez E, Katime I, *Rev. Iberoamer. Polím.*, **4**, 93 (2003)