



Estudio preliminar de la copolimerización de acrilamida con el itaconato de mono y dimetoxietilo

Luis Rojas, Amal El Halah, Jesús Contreras*, Milagros Romero, Elizabeth Rangel-y Francisco López-Carrasquero

Grupo de Polímeros ULA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

(*) jeco@ula.ve

Recibido: 18/04/2011

Revisado: 27/05/2011

Aceptado: 28/05/2011

Resumen:

En el presente trabajo se describe la copolimerización de la acrilamida (AAM) con el itaconato de monometoxietilo (IME) y el itaconato de dimetoxietilo (IDE) en varias proporciones molares. Las polimerizaciones se llevaron a cabo tanto en masa como en solución utilizando como iniciadores 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) y persulfato de amonio, respectivamente. Los copolímeros obtenidos resultaron ser solubles en agua y los mismos fueron analizados mediante espectroscopia FTIR y análisis termogravimétrico (TGA y DTGA). Los copolímeros AAM/IDE se obtuvieron con altos rendimientos y resultaron térmicamente estables hasta los 200°C, mientras que los rendimientos de los AAM/IME, fueron menores y comienzan a perder peso a los 150°C. Finalmente, se prepararon Hidrogeles AAM/IME y AAM/IDE empleando una proporción 80/20 molar y un 1% de entrecruzante. Se estudió la capacidad de hinchamiento de estos materiales encontrándose que en ambos casos ésta es superior a la del hidrogel de AAM pura preparado en las mismas condiciones.

Palabras claves: Acrilamida; itaconato de monometoxietilo; itaconato de dimetoxietilo; copolimerización

Abstract

The copolymerization of acrylamide (AAM) with monomethoxyethyl itaconate (IME) and dimethoxyethyl itaconate (IDE) was studied, using various molar relations AAM/itaconate. The polymerization reactions were carried out both in bulk and in solution, using 2,2'-azobisisobutyronitrile and ammonium persulfate respectively as initiators. The copolymers obtained were soluble in water and these were characterized by means FTIR spectroscopy and Thermogravimetric analysis (TGA and DTGA). The copolymers AAM/IDE were obtained with high yields and they were thermally stable up to 200°C, whereas the yields of the copolymers AAM/IME were lower and they were stable up to 150°C. Finally, hydrogels AAM/IME and AAM/IDE were prepared using the molar relation AAM/Itaconate 80/20 with 1% of crosslinking agent. It was found that swelling of these hydrogels was higher than those obtained with AAM in the same experimental conditions.

Keywords: Acrylamide, monomethoxyethyl itaconate, dimethoxyethyl itaconate, copolymerization.

Introducción

El ácido itacónico (AI) (**I**) se conoce desde 1837 cuando fue aislado por primera vez como un subproducto de la pirolisis del ácido cítrico^{1,2}, también se obtiene naturalmente de hongos (*Aspergillus Itaconicus* y *Aspergillus Terreus*) mediante procesos de fermentación²⁻³. Ahora bien, los polímeros derivados de los ésteres del ácido itacónico o itaconatos, han sido extensamente estudiados desde la década de los 70, luego de los trabajos pioneros de Cowie⁴⁻⁷. Quizá lo que ha motivado a los investigadores a continuar los estudios con estos polímeros sea primero que nada, su similitud con

los poli(alquil acrilatos) y poli(alquil metacrilatos), así como también que el ácido itacónico (AI) sea un compuesto de origen natural que se produce fácilmente y a bajo costo. Dado que su molécula posee dos grupos ácidos con reactividades diferentes, permite la esterificación selectiva de estos grupos, pudiéndose obtener una gran variedad de mono y di ésteres. Estos ésteres pueden homopolimerizar y copolimerizarse entre ellos por vía radical⁶⁻¹⁰.

Desde el principio, la mayoría de los trabajos sobre poliitaconatos se orientaron al estudio de sus propiedades tanto en el estado sólido como en disolución^{7, 9-13} pero más

recientemente algunos autores también han enfocado su interés en el estudio de su degradación térmica¹⁴⁻¹⁸.

Por otra parte, algunos itaconatos con sustituyentes alquílicos han sido copolimerizados con éxito con monómeros vinílicos, así los diitaconatos de metilo y butilo, han sido copolimerizados con metacrilato de metilo y estireno¹⁹⁻²⁶, mientras que algunos monoitaconatos con sustituyentes *n*-alquílicos de 12 a 22 átomos de carbono²⁷ y más recientemente el diitaconato de hexadecilo²⁸, fueron copolimerizados con estireno.

Algunos poliitaconatos han encontrado aplicación en química analítica y como agentes liberadores de fármacos. Así el poli(diitaconato de octadecilo), ha sido utilizado como material de relleno en columnas de preconcentración de iones metálicos para la cuantificación de Cd, en análisis por inyección en flujo continuo²⁹. Ahora bien, la posibilidad de copolimerizar los itaconatos con otros monómeros vinílicos multiplica significativamente las posibilidades de aplicación de estos materiales, tal es el caso del empleo del ácido itacónico y algunos itaconatos en la síntesis de hidrogeles liberadores de fármacos^{30,31}.

Si bien, los poliitaconatos que han recibido más atención durante los últimos años, son quizás, aquellos que tienen cadenas alquílicas como sustituyentes, algunos poliitaconatos con cadenas laterales tipo éter también han sido estudiados. Así por ejemplo, los monoitaconatos de metoxietilo y etoxietilo fueron sintetizados y polimerizados vía radical por Katime³², mientras que varios poli(diéteres itaconicos) han sido sintetizados y caracterizados por otros autores³³⁻³⁵. En un trabajo más reciente se estudió la copolimerización del itaconato de dimetoxietilo (IDE) con el metacrilato de octadecilo³⁶. En la **Figura 1**, se muestran las estructuras del itaconato de mono (**II**) y dimetoxietilo (**III**), junto con la del ácido itacónico (**I**).

En este trabajo, se describe la síntesis y caracterización de los copolímeros derivados del itaconato de monometoxietilo (IME) y del itaconato de dimetoxietilo (IDE) con acrilamida (AAM). Las polimerizaciones se realizaron tanto en masa como en solución, variando la proporción molar acrilamida/itaconato (AAM/I). También se reporta un estudio preliminar del hinchamiento de hidrogeles

derivados de estos copolímeros en agua, donde se demuestra que la incorporación de estos monómeros en la estructura del hidrogel incrementa significativamente la absorción de agua con respecto al hidrogel obtenido con acrilamida pura.

Parte experimental

Reactivos

El AI (Aldrich, $\geq 99\%$), el metoxietanol (Aldrich, anhidro 99,8%), la AAM (Aldrich grado reactivo, 97%), persulfato de amonio (Riedel-de Haen, 98%, grado analítico), la N-N'-metilenbisacrilamida (Ultrapure Bioreagent GT) y AIBN Aldrich, fueron usados sin purificación previa. Todos los demás reactivos y solventes empleados fueron de grado analítico y se usaron sin purificación adicional.

Síntesis de los monómeros

El IME y el IDE se prepararon mediante la esterificación del ácido itacónico con metoxietanol utilizando una pequeña cantidad de ácido *p*-toluensulfónico como catalizador. Esta reacción se llevó a cabo en un equipo de reflujo con una trampa Dean-Stark. El AI y el metoxietanol se mezclaron en la proporción molar de 1:1 cuando se preparó el IME y 1:2 para el IDE. La mezcla de reacción se mantuvo bajo reflujo durante tres horas, para obtener el IME y seis horas para el IDE¹⁰. Una vez concluida la reacción para el caso del IME, se evaporó el disolvente en un rotavapor y el residuo se disolvió en diclorometano. Esta solución se lavó cuatro veces con 20mL de NaOH 0,5M, separando la fase acuosa y posteriormente acidificándola con 80mL de ácido clorhídrico 0,5M. El producto se extrajo con diclorometano; y finalmente se evaporó el solvente para obtener el respectivo itaconato. Para el caso del IDE se siguió un proceso similar al descrito para el IME con la diferencia que una vez realizado los lavados con NaOH se separó la fase orgánica y se evaporó el diclorometano para obtener el producto deseado.

El IME solidifica cuando se enfría a temperaturas menores de 20°C. El IDE, luego de purificado según el procedimiento descrito³², se destiló a presión reducida en un horno de bolas. El monoitaconato no puede ser destilado pues polimeriza con el calentamiento. La pureza de los monómeros se comprobó por FTIR y RMN-¹H.

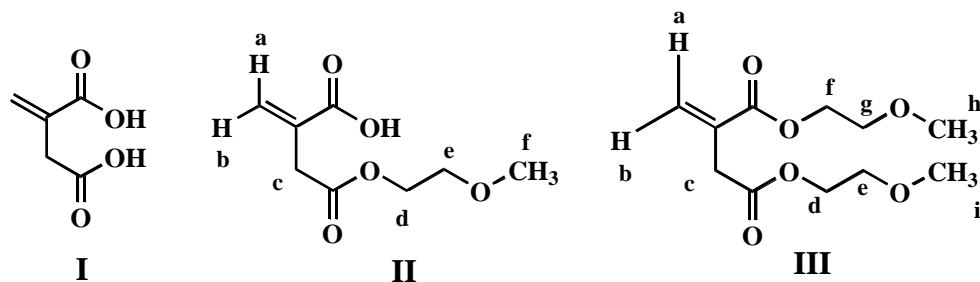


Figura 1. Estructuras del ácido itacónico (**I**), itaconato de monometoxietilo (IME) (**II**) e itaconato de dimetoxietilo (IDE) (**III**).

El espectro FTIR para el IME (KBr, cm^{-1}): 3300-3600 (ν_{T} 0-H ácido), 1724(ν_{T} C=O ácido), 1735 (ν_{T} C=O éster), 1637(ν_{T} C=C), 1037(ν_{T} C-O-C). Para el IDE (KBr, cm^{-1}): 2800-3000 (ν_{T} C-H), 1736 (ν_{T} C=O), 1638 (ν_{T} C=C), 1033 (ν_{T} C-O-C).

El espectro de ^1H NMR (300 MHz) para el IME en CDCl_3 exhibe las siguientes señales (δ en ppm): 6,42(s, H_a), 5,80(s, H_b), 4,23(m, 2H_d), 3,58(m, 2H_e), 3,36(s, 3H_f), 3,35(s, 2H_c); y para el IDE: 6,30(s, H_a), 5,70(s, H_b), 4,24(m, 2H_d), 4,18(m, 2H_f), 3,56(m, 2H_e), 3,51(m, 2H_g), 3,32(s, 2H_c), 3,31(2s, 3H_i , 3H_h).

Síntesis de los copolímeros

Las cantidades necesarias de cada comonomero (acrilamida y los itaconatos) son disueltas en el tubo de reacción en el solvente adecuado (solución A):Agua cuando se copolimeriza el IDE y una mezcla agua/etanol (60/40 vol/vol) cuando se copolimeriza el IME. Al mismo tiempo, la cantidad necesaria de persulfato de amonio (1% molar con respecto a los moles de comonomeros) se disuelve en 2,0 mL del mismo solvente, y posteriormente esta solución se mezcla con la solución A. La mezcla de reacción, se burbujea con nitrógeno por aproximadamente cinco minutos, para eliminar el oxígeno disuelto. Los tubos de reacción se colocan en un baño termostático a las temperaturas y tiempos de reacción previamente establecidos.

En el caso de las copolimerizaciones en masa, las cantidades necesarias de comonomeros e iniciador (1% molar respecto a los moles de comonomeros) son introducidas en el tubo de reacción. Se hace pasar nitrógeno sobre la mezcla de reacción y finalmente se colocan en un baño termostático a las temperaturas y tiempos de reacción previamente establecidos.

En todos los casos, los polímeros obtenidos se purifican disolviéndolos en cloroformo y precipitándolos en hexano.

Síntesis de los hidrogeles

El método de preparación de los hidrogeles fue similar al utilizado para la síntesis de los copolímeros, excepto que se

agregó la N,N-metilenbisacrilamida al 1 % como agente entrecruzante. Éste se añadió disuelto junto con el iniciador. Los hidrogeles se purificaron hinchándolos repetidamente en agua.

Los estudios de hinchamientos se realizaron sumergiendo los hidrogeles en forma de discos en agua destilada hasta saturación. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

Caracterización

Los espectros de FTIR fueron registrados en un equipo FTIR Perkin-Elmer 2000 y las muestras preparadas como películas obtenidas por evaporación de soluciones de CHCl_3 sobre discos de KBr. Los espectros de RMN- ^1H se realizaron en un espectrómetro de RMN Bruker modelo DRX 400MHz, empleando cloroformo deuterado como solvente, con concentraciones del orden de 5-10 mg/ml y usando TMS como estándar interno. Los análisis termogravimétricos (TGA) se llevaron a cabo empleando una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7 y se utilizaron entre 5 y 10 mg de muestra por análisis. Los barridos se efectuaron a velocidades de calentamiento de 10°C por minuto en un intervalo de temperaturas comprendido entre 20 y 550°C bajo un flujo de nitrógeno de 30 ml/min.

Resultados y discusión

La polimerización de estos monómeros y su copolimerización con acrilamida se llevaron a cabo tanto en masa como en solución. En ambos casos se emplearon relaciones molares AAm/itaconato iguales a 100/0; 70/30; 50/50 y 0/100. Tal como se aprecia en las **Tabla 1**, cuando la polimerización se realizó en masa ni la AAm ni la mezcla AAm/IME 70/30 polimerizan, mientras que en solución, ninguno de los dos itaconatos, ni las mezclas de 50/50 polimerizaron. Es un hecho bastante conocido que los itaconatos no polimerizan fácilmente en solución y podría esperarse que las mezclas ricas en estos compuestos tampoco lo hagan³²⁻³⁵.

Tabla 1: Condiciones de reacción y resultados de la polimerización en masa y en solución para AAm/IDE y AAm/IME.

AAm/I (mol/mol)	AAm (g)	IDE (g)	IME (g)	Iniciador (mg)	Solvente (mL)	% de Conversión ^(c)	Aspecto Físico
100/0 ^(a)	1,00	-	-	9,3	9,00	92,00	Sólido Incoloro
70/30 ^(a)	0,67	1,00	-	9,3	9,00	91,64	Sólido Incoloro
70/30 ^(b)	0,51	0,75	-	34,0	-	86,06	Sólido Incoloro
50/50 ^(b)	0,22	0,75	-	34,0	-	97,96	Sólido Incoloro
0/100 ^(b)	0,00	0,75	-	34,0	-	97,33	Sólido Incoloro
70/30 ^(a)	0,88	-	1,01	12,8	5,0	54,60	Sólido Amarillento
50/50 ^(b)	0,28	-	0,78	6,8	-	80,1	Sólido Amarillento
0/100 ^(b)	0,00	-	0,78	6,6	-	45,33	Sólido Amarillento

(a) Polimerización realizada en solución, 60°C y 48 h, iniciador persulfato de amonio. Solventes: agua para AAm, IDE y AAm/IDE; Mezcla agua/etanol: IME y AAm/IME. (b) Polimerización en masa, 60°C y 48 h, iniciador AIBN. (c) Conversiones obtenidas en base a los g de comonomeros iniciales.

Los copolímeros obtenidos a partir de IDE son sólidos incoloros, mientras que los que contienen IME son amarillentos y este color se acentúa al incrementar la proporción de IME en el copolímero. Las conversiones para aquellos copolímeros AAm/IDE fueron superiores al 86 %, mientras que para aquellos con IME fueron más bajas, situación que se repite para los homopolímeros.

Tanto el poli(itaconato de monometoxietilo) (PIME) como poli(itaconato de dimetoxietilo) (PIDE) resultaron ser insolubles en agua pero solubles en metanol y etanol, sin embargo, el último también es soluble en cloroformo, diclorometano y acetona. Ahora bien, todos los copolímeros, al igual que la poli(acrilamida) (PAAm) solo fueron solubles en agua. La solubilidad en agua de los copolímeros, junto con la evidencia espectroscópica que se discute a continuación, proporciona una evidencia contundente que durante la reacción se produjo la copolimerización y no mezclas de los dos homopolímeros.

La estructura de todos los productos obtenidos se estudió por espectroscopía FTIR y los espectros se muestran en la Figura 2. El espectro de la poli(acrilamida) exhibe una banda ancha a 3.415 cm^{-1} correspondiente a la amida A (estiramiento N-H) y otra de menor intensidad en 3.183 cm^{-1} que se asigna a la amida B (sobretono de la amida II). A frecuencias menores aparecen las bandas de la amida I (estiramiento C=O) a 1.672 cm^{-1} y la de la amida II (flexión de N-H) a 1.607 cm^{-1} que pueden ser consideradas como características de este polímero. En el caso de los itaconatos las bandas más representativas aparecen a $2970\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al estiramiento CH, la del C=O a 1.736 cm^{-1} y las bandas de estiramiento asimétrico CO que aparece a 1.033 cm^{-1} . En el caso del PIME se observan las bandas de estiramiento del O-H del ácido sobre 3.000

cm^{-1} y dos de muy poca intensidad a 1.820 y 1.740 cm^{-1} (estiramiento simétrico y asimétrico del C=O) que son debidas a la formación de anhídridos cíclicos.

La formación de estos anhídridos es normal que ocurra durante la polimerización cuando esta se realiza a temperaturas cercanas o mayores a los 100°C , pero su proporción es pequeña y no afecta a las propiedades del polímero^{10,14}.

Los espectros de los copolímeros muestran las bandas de ambos homopolímeros, observándose que a medida que se aumenta la proporción de uno de los componentes, las bandas correspondientes al mismo incrementan su intensidad. Esto se aprecia de manera significativa cuando se comparan las señales que aparecen a 1.737 y 1.671 cm^{-1} , que se asignan a los carbonilos del itaconato y acrilamida respectivamente, pudiéndose observar que al incrementar la cantidad de itaconato la primera se intensifica con relación a la de 1.671 cm^{-1} y viceversa.

La estabilidad térmica de estos materiales se estudió mediante análisis termogravimétrico, y los termogramas TGA y DTGA de algunos de estos productos se muestran en la Figura 3. La forma como degradan tanto la PAAm como los poli(itaconatos) es bastante conocida. En el caso de la poli(acrilamida) se sabe que es estable hasta aproximadamente 200°C y que su degradación ocurre en dos etapas, donde en la primera el principal producto de degradación es amoníaco³⁷. La degradación de los poli(mono itaconatos de alquilo) también ocurre en dos etapas y en la primera de ellas, que comienza a temperaturas cercanas a los 100°C , ocurre la formación de anhídridos con la correspondiente pérdida de la cadena alquílica en forma de alcohol¹⁵. Por su parte, los poli(diitaconatos), degradan térmicamente por despolimerización^{17,18}.

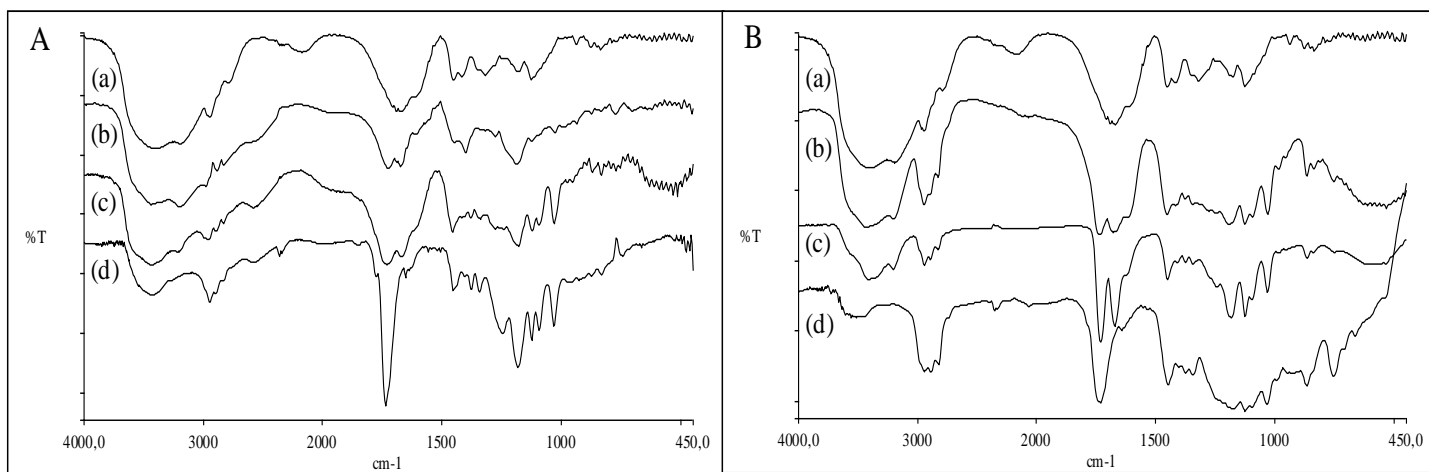


Figura 2: Espectros de FTIR de los polímeros obtenidos. **(A)** Serie de AAm/IME: (a) PAAm, (b) AAm-co-IME 70/30, (c) AAm-co-IME 50/50, (d) PIME. **(B)** Serie de AAm/IDE: (a) PAAm, (b) AAm-co-IDE 70/30, (c) AAm-co-IDE 50/50, (d) PIDE.

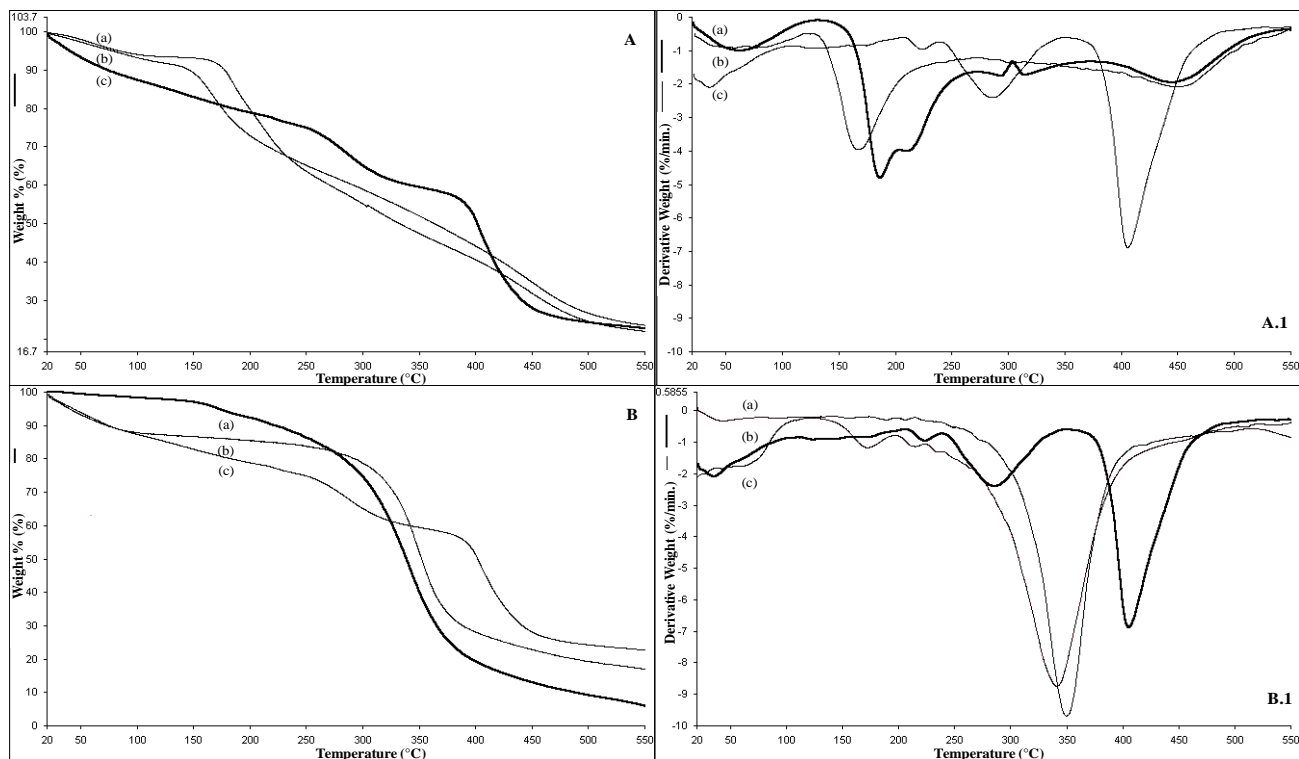


Figura 3: Termogramas TGA y DTGA para, (A) y (A.1) (a) PIME, (b) copolímero AAm-co-IME 50/50 y (c) PAAm. (B) y (B.1) (a) PIDE, (b) copolímero AAm-co-IDE 50/50 y (c) PAAm.

Los TGA de los homopolímeros obtenidos en este trabajo son similares a los reportados¹⁴. Así, en el caso de la PAAm la degradación se produce en dos etapas, tal como se aprecia en la Figura 3, y en la primera de ellas que ocurre entre 200 y 350°C la pérdida de masa es de un 22%, y si se toma en cuenta que la masa de una molécula de amoníaco corresponde al 23,9 % del peso de la unidad constitucional repetitiva (UCR) de la PAAm, se puede inferir efectivamente que en esta etapa se pierde esta sustancia. En el caso del PIDE, tal como se muestra en la Figura 3B, la degradación ocurre en una sola etapa donde se pierde casi la totalidad de la masa lo cual también está en concordancia con lo reportado en la literatura^{17,18}.

En el caso del PIME, en la Figura 4 se muestra el termograma TGA junto con los espectros FTIR del homopolímero antes y después de degradar. Como se puede observar, el termograma también muestra dos etapas de degradación, donde la primera ocurre entre 150 y 275°C y que involucra una pérdida de peso de aproximadamente el 36% de la masa inicial, valor muy cercano al porcentaje en peso de la cadena lateral de la UCR ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) que corresponde al 39,9% en peso de la misma.

Por otro lado, el espectro de IR del residuo (Figura 4d) muestra que las señales correspondientes al anhídrido (1.820 y 1.740 cm^{-1}) se intensifican significativamente respecto a las que se observan en el PIME de partida (Figura 4c). Estos resultados confirman que en la primera etapa se pierde la

cadena lateral como era de esperarse. El mecanismo de la pérdida de la cadena lateral ocurre mediante un ataque nucleofílico del ácido al carbonilo del éster tal como se muestra en el esquema de la Figura 4e. Este proceso también puede ocurrir mediante una reacción intermolecular tal como ha sido propuesto por Velada y colaboradores¹⁴.

En el caso de los copolímeros de la serie AAm/IME (Figura 3(A)-(b)), los termogramas muestran que todos ellos comienzan a perder peso a partir de 150°C, igual que el PIME; ahora bien, los de la serie AAm/IDE (Figura 3(B)-(b)) comienzan a degradar a 200°C igual que la PAAm (Figura 3(A)-(c)). Lo que sugiere que en el primer caso la degradación comienza por las unidades de itaconato que podrían estar formando los anhídridos cíclicos mediante reacciones intramoleculares, mientras que en el caso de los copolímeros AAm/IDE como las unidades de IDE se encuentran presumiblemente distribuidas al azar en el copolímero, la despolimerización no ocurre y el proceso de degradación no comienza hasta que se alcanza la temperatura que permite la degradación de los bloques de poli(acrilamida) (200°C). Aunque suponemos que los procesos de degradación de los copolímeros podrían ser el resultado de la combinación de los procesos de la degradación de ambos homopolímeros, los resultados de que disponemos hasta ahora no son determinantes para establecer como ocurre la degradación de los mismos. Ahora bien, en nuestro laboratorio se adelantan nuevos experimentos que permitirán llegar a resultados más concluyentes sobre la degradación de estos materiales.

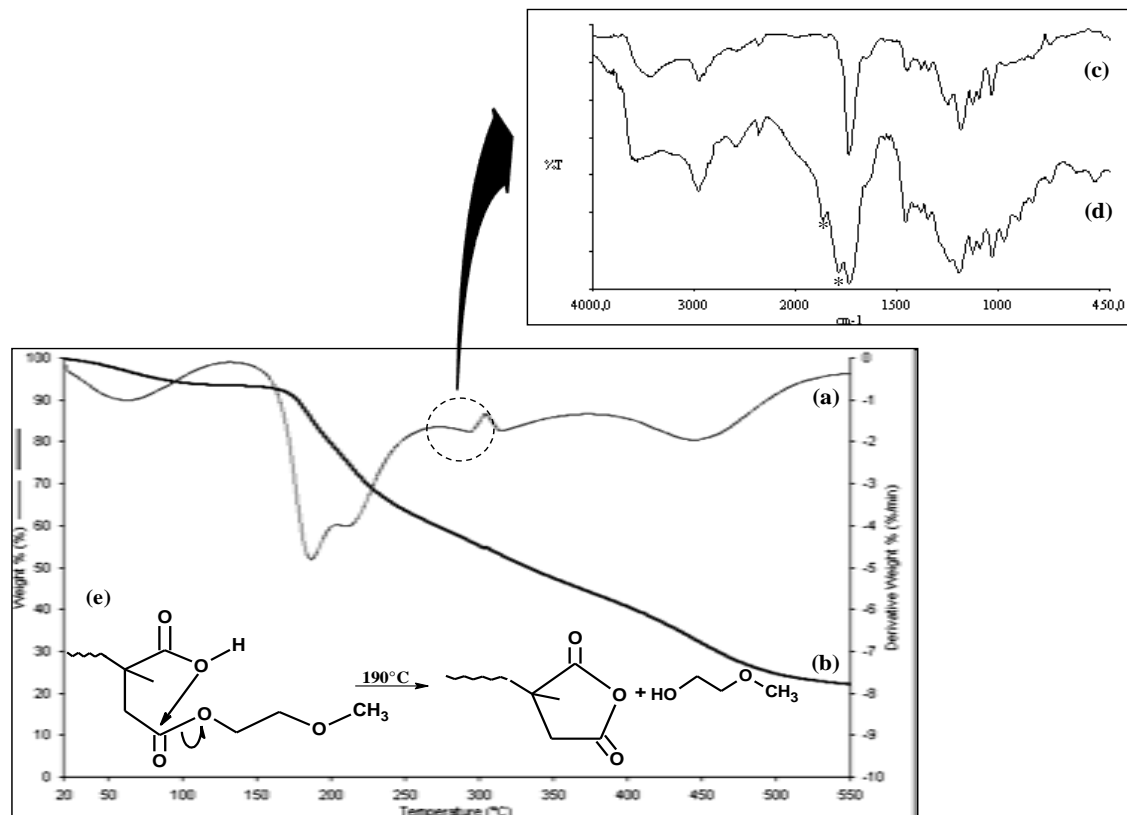


Figura 4: (a) y (b) DTGA y TGA del PIME; (c) FTIR del PIME sin degradar; (d) FTIR del PIME calentado hasta 270°C (las bandas marcadas con * corresponden a los anhídridos cíclicos), (e) mecanismo de pérdida de la cadena lateral durante la primera etapa de degradación del PIME.

La solubilidad de estos copolímeros en agua los convierte en buenos candidatos para preparar hidrogeles. En virtud de ello se llevó a cabo un estudio exploratorio donde se sintetizaron dos hidrogeles empleando AAm/IME y AAm/IDE en proporciones molares 80/20 y con un 1% de N,N-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante. La capacidad de hinchamiento de estos nuevos hidrogeles se comparó con uno de AAm sintetizado en las mismas condiciones y cuyos resultados se muestran en la Tabla 2. Los hidrogeles se obtuvieron con rendimientos cuantitativos, incluso algunos de ellos superaron ligeramente el 100% de rendimiento, lo que se justifica por la humedad que queda atrapada en la muestra y no es posible eliminar totalmente en el proceso de secado. Su estructura se analizó por FTIR y en todos los casos los espectros fueron idénticos a los obtenidos para los copolímeros, tal como era de esperar.

El porcentaje de hinchamiento W_p se determinó gravimétricamente mediante las siguientes ecuaciones^{38,39}:

$$W_f = (W_w - W_o) / W_w \quad (1)$$

$$W_p = W_f \times 100 \quad (2)$$

y el porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento H_p , mediante esta otra:

$$H_p = [(W_w - W_o) / W_o] \times 100 \quad (3)$$

donde W_p y H_p corresponden a los porcentajes de hinchamiento y de hidratación del hidrogel respectivamente, ambos a un tiempo t . W_w es el peso del hidrogel en un tiempo t y W_o es el peso del gel seco (xerogel). La Figura 5 muestra gráficamente el porcentaje de hinchamiento y el índice de hinchamiento en función del tiempo y en la Tabla 2 los valores de W_p y H_p máximos. Las curvas indican que los tres hidrogeles absorben casi la totalidad del agua posible en las primeras 2-3 horas. Ahora bien, en estos gráficos también se puede apreciar que la incorporación de IME o IDE en el material incrementa significativamente la capacidad de hinchamiento del hidrogel en comparación con el de acrilamida pura. Adicionalmente, los valores máximos de H_p que se alcanzan al incorporar el IDE y el IME son casi 5 y 15 veces más altos que el obtenido con el hidrogel de acrilamida preparado en las mismas condiciones tal como se aprecia en la Tabla 2. Esto es debido al carácter hidrofílico de la cadena lateral del itaconato, proporcionado por los átomos de oxígeno contenidos en la misma. Cabe destacar que los hidrogeles AAm/IME se hinchan en mayor proporción que los de AAm/IDE debido a que el grupo ácido le confiere mayor afinidad por el agua.

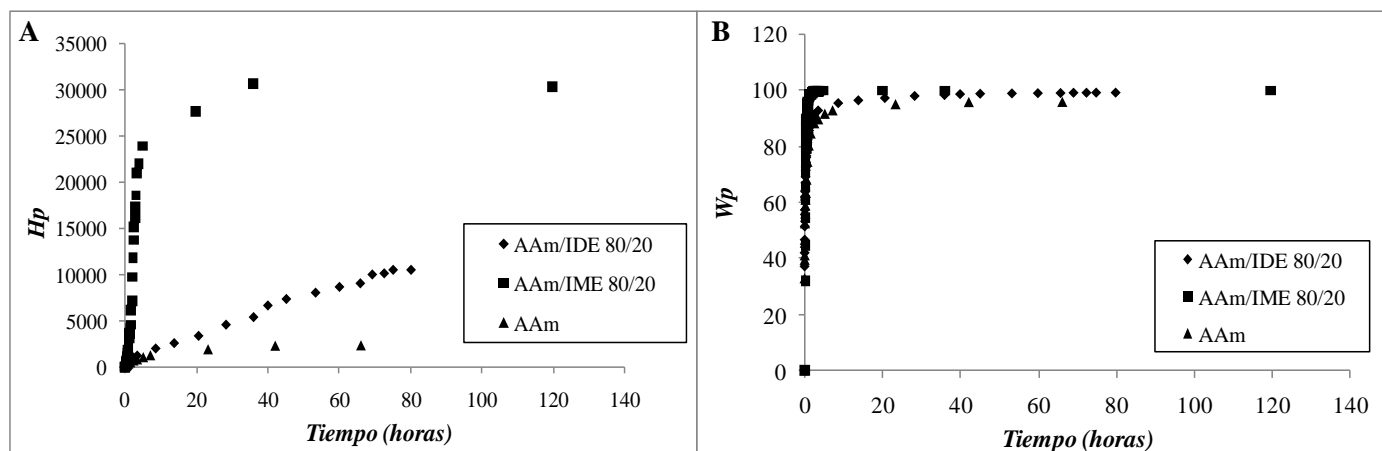


Figura 5. Porcentaje de hinchamiento H_p (A), Curvas de hinchamiento W_p (B), de los hidrogeles de PAAm y AAm/IME e IDE 80/20.

Por sus valores de W_p , el hidrogel AAm/IME se ubica en la categoría de los hidrogeles superdesecantes, mientras que el PAAm/IDE y PAAm se clasifican como de hinchamiento alto³⁸.

Tabla 2: Proporciones de los monómeros, porcentaje e índice de hinchamiento de los Hidrogeles^(a)

Hidrogel (mol:mol)	AAm (g)	IME (g)	IDE (g)	Rend ^(b) (%)	$H_{p\text{máx}}$	$W_{p\text{máx}}$ (%)
AAm	1,50	-	-	101,8	2.402	96,00
AAm/IME 80/20	1,15	1,00	-	97,1	30.710	99,79
AAm/IDE 80/20	1,00	-	1,00	113,8	10.497	99,05

(a) Todos los hidrogeles se sintetizaron a 60°C, utilizando persulfato de amonio como iniciador (1% mol/mol) en una mezcla agua/alcohol 60/40 v/v como solvente, empleándose 5,0 mL de la mezcla cuando se usó IME y 9,0 mL con el IDE. (b) En base al peso inicial y el peso del xerogel. Luego de 7 días de secado.

En nuestro laboratorio, se continúa trabajando en la síntesis de estos hidrogeles empleando diferentes proporciones AAm/itaconatos, donde se incluyen las proporciones molares empleadas en la preparación de los copolímeros objeto de estudio en este trabajo. En este sentido, se adelantan estudios de hinchamiento y la posibilidad de ser utilizados como agentes de absorción de iones metálicos en soluciones acuosas ya que se sabe que los itaconatos han sido utilizados con éxito para este fin²⁹.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten llegar a las siguientes conclusiones: El método de síntesis empleado permite llevar a cabo la copolimerización de la acrilamida con el itaconato de metoxietilo y de dimetoxietilo con rendimientos altos y produciendo polímeros solubles en agua.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento otorgado al CDCHTA-ULA a través de los proyectos C-1744-11-08-A y C-1747-11-08-Ed-.

Referencias

- S Baup. Ann Über eine neue Pyrogen-Citronensäure und Über Benennung der Pyrogen-Säuren überhaupt. **Chim. Phys.**, **19**, 29-38 (1837).
- J Velada, E Hernández, L Cesteros, I Katime. A Study of the thermal Degradation of several poly(monoalkyl Itaconates). **Polym. Degrad. Stabil.**, **52**, 273-282 (1996).
- C Calam, A Oxford, H Raistrick. Studies in the Biochemistry of micro organisms: Itaconic acid, a metabolic product of a strain of *Aspergillus terreus thom*. **Biochem. J.**, **33**, 1488-1495 (1939).
- J Cowie, I McEwen, J Veličković. Dynamic mechanical spectra of poly(itaconic acid esters) containing phenyl and cyclohexyl rings. **Polymer**, **16**, 869-872 (1975).
- J Cowie, S Henshall, I McEwen, J Veličković. Poly(alkyl itaconates): 4. Glass and sub-glass transitions in the di-alkyl ester series, methyl to hexyl. **Polymer**, **18**, 612-616 (1977).
- J Cowie, Z Haq, Poly(alkyl itaconates). Part v. Copolymers of selected mono- and di-alkyl esters. **Eur. Polym. J.**, **13**, 745-750 (1977).
- J Cowie, Z Haq. Poly(mono n-alkyl itaconic acid esters): Their preparation and some physical properties. **Brit. Polym. J.**, **9**, 241-245 (1977).
- A Leon, L Gargallo, D Radic, A Horta. Synthesis and solution properties of comb-like poly(mono-n-alkyl-itaconate)s: 2. Poly(monododecyl itaconate). **Polymer**, **32**, 761-763 (1991).
- M Carrillo, A Martínez de Iarduya, M Arnal, C Torres, F López-Carrasquero. Synthesis, characterization and thermal behaviour of poly(methyl-n-octadecyl itaconate) a comb-like polymer with cristalizable side chain. **Polym. Bull.**, **48**, 59-66 (2002).
- F López Carrasquero, A Martínez de Iarduya, M Cárdenas, M Carrillo, M Arnal, E Laredo, C Torres, B Méndez, A Müller.

- New comb-like poly(*n*-alkyl-itaconate)s with cristalizable side chains. **Polymer**, **44**, 4969-4979 (2003).
11. J Velickovic, J Filipovic. Dilute solution properties and unperturbed dimensions of poly(di-*n*-alkyl itaconate)s. **Makromol. Chem.**, **185**, 569-578 (1984).
 12. A León, L Gargallo, D Radić, A Horta. Synthesis and solutions properties of com-like poly(mono-*n*-alkyl itaconate)s. **Polymer**, **32**, 761-763 (1991).
 13. L Gargallo, A Opazo, A Leiva, D Radić. Solution properties of poly(di-1-methylalkyl itaconates). **Polymer**, **39**, 2069-2072 (1998).
 14. J Velada, C Cesteros, A Madoz, I Katime. A study of the thermal degradation of poly(mono-*n*-alkyl itaconates). **Macromol. Chem. Phys.**, **196**, 3171-3185 (1995).
 15. J Velada, E Hérnaez, L Cesteros, A Madoz, I Katime. A study of the thermal degradation of several poly(monoalkylaryl itaconates). **Polym. Degrad. Stab.**, **52**, 273-282 (1996).
 16. G Boskovic, L Katsikas, J Velickovic, I Popović. The thermal degradation of poly(di-*n*-propyl itaconate) and poly(di-isopropyl itaconate). **Polymer**, **41**, 5769-5775 (2000).
 17. I Popović, L Katsikas, J Velicković. The non-oxidative thermal degradation of poly(di-*n*-alkyl itaconates). II. Analysis of the thermolysis volatiles. **Polym. Degrad. Stab.**, **52**, 153-164 (2005).
 18. I Popović, L Katsikas, J Velicković. The non-oxidative thermal degradation of poly (di-*n*-alkyl itaconates). II Analysis of polymer residue. **Polym. Degrad. Stab.**, **89**, 165-174 (2005).
 19. E Madruga, M Fernández-García. Free-radical homopolymerization and copolymerization of di-*n*-butyl itaconate". **Polymer**, **35**, 4437-4442 (1994).
 20. E Madruga, M Fernández-García. High conversión copolymerization of di-*n*-butyl itaconate with methyl methacrylate in benzene solution. **Polym. J.**, **31**, 1103-1107 (1995).
 21. M. Fernández-García, E Madruga, R Cuervo-Rodríguez. A kinetic study on the radical copolymerization of dimethyl itaconate and methyl methacrylate in benzene. **Polymer**, **37**, 263-268 (1996).
 22. M Fernández-García, E Madruga. Glass transition in di-*n*-butyl poly(itaconate ester)s and their copolymers with methyl methacrylate. **Polymer**, **38**, 1367-1371(1997).
 23. M Fernández-García, J De la Fuente, E Madruga. Thermal behavior of poly(dimethyl itaconate) and poly(di-*n*-butyl itaconate) copolymerized with methyl methacrylate. **Polym. Eng. Sci.**, **41**, 1616-1625 (2001).
 24. H Nakamura, M Seno, H Tanaka, T Sato. Kinetic and ESR studies on the radical polymerization. Radical-initiated copolymerization of the diethyl itaconate-SnCl₄ complex and styrene. **Makromol Chem.**, **194**, 1773-1783(1993).
 25. T Otsu, H Watanabe. Radical polymerization reactivity of dialkyl itaconates and characterization of their polymers. **Eur. Polym. J.**, **29**, 167-174 (1993).
 26. A Opazo, L Gargallo, D Radić. Blends of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/(styrene-*co*- dialkyl itaconates) and poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)/(styrene-*co*-dialkyl itaconates). **Polym. Bull.**, **36**, 511-516 (1996).
 27. H. Inciarte, M Orozco, M Fuenmayor, F López-Carrasquero, H Oliva. Comb-like copolymers of *n*-alkyl monoitaconates and styrene. **e-Polymers**, **056** (2006).
 28. M Cárdenas, E Rangel, C Torres, F López-Carrasquero. Copolimerización del diitaconato de *n*-hexadecilo con estireno. **Rev. Iberoam. Polí.**, **9**, 222-227 (2008).
 29. Y Petit De Peña, W López, M Burguera, J Burguera, F López-Carrasquero, M Carrillo. Flow injection system for cadmium preconcentration on poly(octadecyl diitaconate) (PDI-18) and atomic absorption spectrometry detection. **Anal. Chim. Acta**, **438**, 259-266 (2001).
 30. M Bernardo, M Blanco, R Olmo, J Teijón. Delivery of bupivacaine included in poly(acrylamide-*co*-monomethyl itaconate) hydrogels as a function of the pH swelling medium. **J. Appl. Polym. Sci.**, **86**, 327-334(2002).
 31. M Blanco, M Bernardo, C Teijón, R Sastre, J Teijón. Transdermal application of bupivacaine-loaded poly(acrylamide(A)-*co*-monomethyl itaconate) hydrogels. **Int. J. Pharm.**, **255**, 99-107 (2003).
 32. I Katime, F Palomares, L Cesteros, C Laborra, E Domínguez. Non-classical free-radical polymerization Part 2. The polymerization of mono-2-methoxyethyl and mono-2-ethoxyethyl itaconate. **Thermochim. Acta**, **142**, 317-328 (1989).
 33. J Cowie, R Ferguson. Glass and subglass transitions in a series of poly(itaconate ester)s with methyl terminated poly(ethylene oxide) side chains. **J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.**, **23**, 2181-2191 (1985).
 34. B Coltrain, W Ferrar, J Salva. Synthesis and characterization of poly(itaconate ester)s with etheric side chain. **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.**, **31**, 2261-2269 (1993).
 35. N Stanojević, L Katsikas, D Petrović-Djakov, K Diesner, J Filipović, J Veličković, I Popović. Poly(dialkoxyethyl itaconates) – I. Some properties of dimethoxy ethyl itaconate and its polymer. **Eur. Polym. J.**, **31**, 541-545 (1995).
 36. L Rojas, O García, F López-Carrasquero. Estudio preliminar de la polimerización del metacrilato de octadecilo con el itaconato de dimetoxietilo. **Rev. Iberoam. Polim.**, **12**, 23-31 (2011).
 37. J Van Dyke, K Kasperski. Thermogravimetric study of polyacrylamide with evolved gas analysis. **J. Polym. Sci. Part A. Chem. Ed.**, **31**, 1807-1823 (1992).
 38. 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. (2003).
 39. H El-Hamshary. Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly(acrylamide-*co*-itaconic acid) hydrogeles. **Eur. Polym. J.**, **43**, 4830-4838 (2007).