

ESTUDIO DE ENTRECruzAMIENTO DE POLIÉSTERES DERIVADOS DEL ÁCIDO ITACÓNICO, EN PRESENCIA DE INICIADORES RADICALES

Fidel Muñoz Pinto^{*1}, Luisiana Lobo¹, Franmerly Fuentes¹, Marvelis Ramírez¹,
Hugo Martínez¹, Andrés Mora²

- 1) Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes, Mérida. Venezuela. Correo electrónico: fidelmun@ula.ve
2) Grupo de Investigación LAQUEM, Departamento de Física. Universidad de Los Andes, Mérida. Venezuela

Recibido: Febrero de 2016; Aceptado: Mayo de 2016

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis del poliéster poli(itaconato de propileno) (PPI) a partir del ácido itacónico y el propilenglicol utilizando el ácido *p*-toluensulfónico como catalizador. Posteriormente, se entrecruzó variando las condiciones de reacción; se utilizaron como disolventes dimetilsulfóxido (DMSO), etanol y mezcla 1:1 de etanol/cloroformo, bajo la acción de los iniciadores radicales: 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), persulfato de amonio y peróxido de benzoílo con el fin de estudiar su influencia, y el N,N'-metilenebisacrilamida como agente entrecruzante utilizando en porcentajes de 4, 6, 8, y 10%. Las mejores condiciones de reacción para el entrecruzamiento son 8% de agente entrecruzante, en una mezcla de etanol/cloroformo y el AIBN como iniciador. El polímero obtenido es resistente al efecto de varios disolventes. Los poliésteres entrecruzados fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). A través de los espectros FTIR se evidenció que el entrecruzamiento ocurre por el doble enlace C = C del poliéster, y destaca la aparición de las bandas asociadas al grupo amida del agente entrecruzante debido a la vibración de tensión N-H en 1.542 cm⁻¹, así como el grupo carbonilo C = O de la amida en 1.664 cm⁻¹. Los análisis térmicos TGA y DSC determinaron que se dan tres procesos: el primero entre (40 – 80)°C, un segundo entre (180 – 218)°C y el último, a 374°C, aproximadamente, en el intervalo de temperatura estudiada (25 – 400)°C.

Palabras claves: Poliésteres, ácido itacónico, entrecruzamiento.

ABSTRACT

In the present work was held the synthesis of the polyester poly(propilenitaconato) (PPI) starting from itaconic acid and propylene glycol using *p*-toluenesulfonic acid as a catalyst. It then intersected by varying the reaction conditions; they were used as solvents dimethyl sulfoxide (DMSO), ethanol and mix 1:1 ethanol/chloroform under the action of initiators: 2, 2'-butyronitrile (AIBN), ammonium persulphate and benzoyl peroxide in order to study their influence, and the N, N'-methylenabisacrylamide as agent entrecruzante using percentages of 4, 6, 8, and 10%. The best conditions for the cross-linking reaction are 8% in a mixture of ethanol/chloroform and the AIBN initiator. Retrieved polymer is resistant to the effect of several solvents. Intersecting polyesters were characterized by infrared spectroscopy of Fourier transform (FTIR), thermogravimetric (TGA) and differential scanning calorimetry analysis of sweeping (DSC). Through the FTIR spectra showed that the cross-linking occurs by the double bond C = C of polyester, and highlights the emergence of bands associated with the crosslinking agent amide group; due to vibration stress n in 1,542 cm⁻¹, as well as the carbonyl group C = O of amide in 1,664 cm⁻¹. TGA and DSC thermal analysis determined that three processes; occur the first about (40 – 80)°C, a second between (180 – 218)°C, and the last, at 374°C in the range studied temperature between (25 – 400)°C.

Keywords: Polyesters, itaconic acid, crosslinking.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros entrecruzados y por injerto han generado gran interés debido a sus

propiedades nuevas y mejoradas en comparación con los polímeros convencionales correspondientes. Debido a sus propiedades físicas y químicas se han adaptado una amplia gama de características; el uso de estos polímeros ha encontrado un lugar permanente en diversos campos. Esto incluye los procesos de separación, conversión de energía, estados sólidos, biomédica, biológica y ambiental.

Estos polímeros se pueden encontrar en diversas formas físicas incluyendo geles, resinas, fibras, películas y telas que tienen diferentes propiedades químicas y físicas y que pueden ser químicamente activas. La mayoría de estas formas son de origen sintético, es decir, están hechas de polímeros sintéticos modificados, tales como polietileno, poliestireno, y fluoruro de polivinilo, mientras que algunos de ellos son obtenidos a partir de fuentes de polímeros naturales modificados, incluyendo el quitosano, el almidón y la celulosa [1].

Los poliésteres son una de las clases más importantes de los polímeros que se utilizan actualmente. En su forma más simple, se producen mediante la reacción de policondensación de un diol con un ácido carboxílico difuncional (o diácido). Existen cientos de poliésteres, debido a la gran cantidad de combinaciones de dioles y diácidos, aunque sólo unos pocos son de importancia comercial [2]. Los poliésteres insaturados rara vez se venden como tales, porque son frágiles a temperatura ambiente y difíciles de manipular. Por ello, casi todos los poliésteres insaturados se utilizan con refuerzos o materiales de carga fibrosos.

En este trabajo se busca sintetizar y entrecruzar un poliéster poco conocido, para la obtención de una membrana impermeable biodegradable, que es derivado de la condensación vía catálisis ácida del propilenglicol y el ácido itacónico, al entrecruzarlo con N, N'-metilenbisacrilamida vía radical libre; para ello se plantea la utilización de tres iniciadores: 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), persulfato de amonio (PSA) y peróxido de benzoílo (PDB).

METODOLOGÍA

Síntesis del polipropilenitaconato (PPI). Para la síntesis del poliéster polipropilenitaconato, se mezclaron 0,0086 mol de ácido itacónico (AI) y 1,168 mmol de ácido *p*-toluensulfónico (APTS). En un balón redondo de tres bocas de 250 mL equipado con manta de calentamiento, agitador mecánico, tubo refrigerante y entrada de gas N₂, se le agregaron 0,273 mol de propilenglicol (PPG). La manta eléctrica regulada por reóstato se ajustó a 200°C y se procedió a purgar el sistema por 10 minutos; posteriormente, se le añadió el AI y el APTS. Una vez transcurridas dos horas, se retiró

rápidamente el líquido viscoso amarillento dejándolo secar por dos días. Se debe mencionar que las condiciones de temperatura y tiempo fueron seleccionadas de acuerdo a un estudio realizado previamente para la síntesis de este polímero [3]. La relación es 1:3 de AI:PPG.

Al producto obtenido (poliéster insaturado) se le hicieron 3 lavados con acetona para remover restos de alcohol. Para ello se le agregaron unos 20 mL de acetona, se dejó un día en agitación magnética, se filtró y, posteriormente, se colocó en una estufa a 60°C durante un día para evaporar todo el solvente. Se repitió el procedimiento dos veces más para asegurar una buena purificación.

Entrecruzamiento del poli(itaconato de propileno) (PPI). Al poli(itaconato de propileno) sintetizado se le realizaron pruebas de solubilidad con distintos disolventes, resultando parcialmente soluble en etanol, cloroformo y DMSO. Debido a que la solubilidad no se logra completamente, la síntesis se lleva a cabo con el polímero disperso. Esta se hizo pesando 0,5000 g de PPI en 20 mL del solvente, posteriormente se colocó en un vaso de precipitado de 50 mL, se tapó y se dejó en agitación magnética durante un día para lograr la dispersión del polímero.

Tabla 1. Condiciones experimentales para las reacciones de entrecruzamiento del PPI.

Código	PPI	Iniciador		N,N'-MBAAm		Disolvente 20 mL	Temperatura °C	Tiempo h
	Masa ± 0,0001 g	Tipo	Masa ± 0,0001 g	Masa ± 0,0001 g	(%)			
PPSA1	0,5000	PSA	0,0160	0,0400	8	E/C	60	2
PPSA2	0,5000	PSA	0,0160	0,0400	8	E	60	2
PPSA3	0,5000	PSA	0,0160	0,0400	8	DMSO	60	2
PPDB1	0,5000	PDB	0,0160	0,0400	8	E/C	60	2
PAIBN1	0,5000	AIBN	0,0160	0	0	E/C	60	2
PAIBN2	0,5000	AIBN	0,0160	0,0200	4	E/C	60	2
PAIBN3	0,5000	AIBN	0,0160	0,0300	6	E/C	60	2
PAIBN4	0,5000	AIBN	0,0160	0,0400	8	E/C	60	2
PAIBN5	0,5000	AIBN	0,0160	0,0500	10	E/C	60	2

PPI = Poli(itaconato de propileno), E/C = etanol/cloroformo, DMSO = Dimetilsulfóxido, PSA = Persulfato de amonio, azobisisobutironitrilo (AIBN), N,N'-MBAAm = N,N'-metilenbisacrilamida.

Una vez disperso el polímero, se pesaron 0,0160 g de iniciador disueltos en 10 mL del disolvente, luego se vertió en un balón fondo redondo, dotado de refrigerante, manta de calentamiento y plancha con agitación magnética, que se encontraba a 60°C, se dejó en reflujo durante 10 minutos para lograr la activación del iniciador. Se pesaron cantidades variables de N,N'-

metilenbisacrilamida como entrecruzante 4, 6, 8, y 10% y se disolvieron en 10 mL de disolvente. Luego de pasado el tiempo de activación del iniciador, se agregó el PPI y el entrecruzante (de acuerdo al porcentaje elegido, Tabla 1) en el balón durante 2 horas. Por último, se retiró la solución y se llevó a la estufa a 60°C durante un día para eliminar el disolvente.

Resistencia al efecto del disolvente de los poliésteres entrecruzados. La capacidad de resistencia de los poliésteres entrecruzados ante varios disolventes comunes, también fue estudiada durante un período de dos semanas a temperatura ambiente.

Este estudio se realizó colocando una muestra de poliéster entrecruzado de masa inicial y dimensiones conocidas, en 5 mL de diferentes disolventes durante dos semanas continuas. Pasado el tiempo los trozos de poliésteres entrecruzados fueron retirados, pesados y medidos nuevamente. Antes de cada pesada la superficie era secada con papel de filtro.

MECANISMOS PROPUESTOS PARA LAS SÍNTESIS

Mecanismo propuesto para la síntesis del poli(itaconato de propileno) (PPI). El mecanismo es una sustitución nucleófila en el grupo acilo catalizada por un ácido. El grupo carbonilo de un ácido carboxílico no es lo suficientemente electrófilo para ser atacado por un alcohol, por lo que se utiliza un catalizador ácido que protona el grupo carbonilo y lo activa frente a un ataque nucleofílico, la pérdida de un protón da lugar al hidrato de un éster (Figura 1).

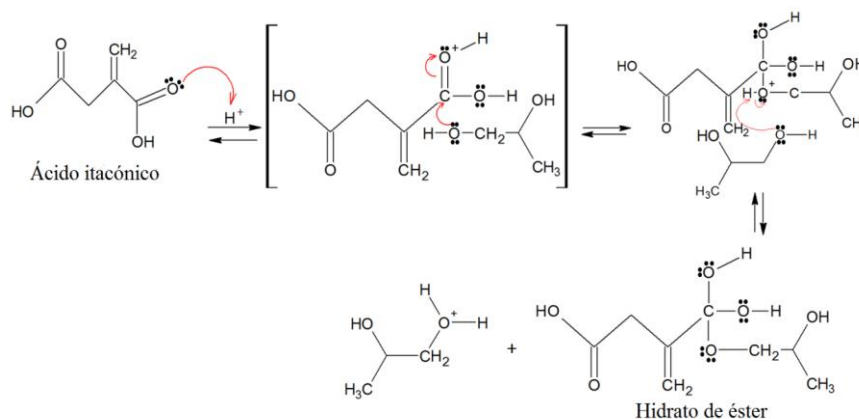


Figura 1. Formación del hidrato de éster.

La protonación de cualquiera de los dos grupos hidroxilo del hidrato lo transforma en un buen grupo saliente, agua. Tras la liberación del agua se forma un catión estabilizado por resonancia. La

pérdida del protón (procedente del segundo grupo hidroxilo) da lugar al éster (Figura 2).

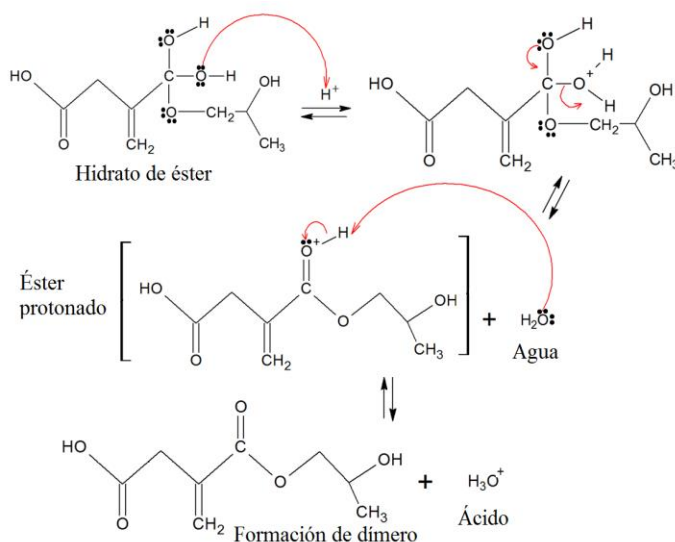


Figura 2. Mecanismo de la formación del éster.

El dímero formado conserva en los dos extremos dos grupos activos OH y COOH que son reactivos y pueden seguir reaccionando con más moléculas de monómeros para permitir el crecimiento de la cadena. Así, el extremo del alcohol reacciona con un nuevo monómero diácido y el extremo ácido con un nuevo monómero de diol, logrando el crecimiento de la cadena por etapas sucesivas, donde cada una de las reacciones resulta en la formación de un nuevo enlace éster y la eliminación del subproducto agua. Estas reacciones seguirán el mismo patrón hasta que las concentraciones de diácido y monómeros de diol se hacen tan bajos que el continuo crecimiento no es posible, obteniendo finalmente el polímero (Figura 3).

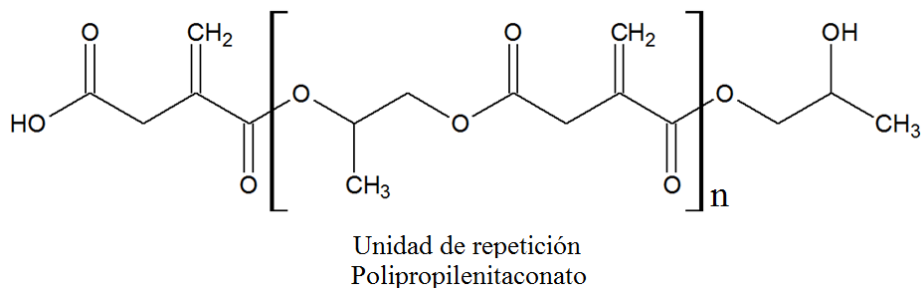


Figura 3. Estructura propuesta del PPI.

El mecanismo propuesto para la síntesis del poliéster insaturado, a partir de una reacción de

polimerización por condensación del ácido itacónico con el propilenglicol, está basado en una reacción de esterificación de *Fisher* [4]. Debido a que las moléculas monoméricas como AI y el PPG poseen estructuras adecuadas para poder condensar y formar productos que contienen alcohol (OH) y carboxilos (COOH) libres, que actúan como agentes activos para producir nuevas condensaciones con otras moléculas de alcohol y el ácido, la reacción de esterificación puede conducir a la formación de polímeros.

Mecanismo propuesto para el entrecruzamiento del PPI. El mecanismo propuesto para el entrecruzamiento del PPI, está basado en la reacción de entrecruzamiento de un poliéster insaturado para un poliéster genérico [5]. El poliéster PPI presenta dobles enlaces laterales, que pueden ser atacados con un compuesto orgánico o inorgánico, para obtener estructuras tridimensionales.

El proceso de entrecruzamiento inicia cuando el poliéster es mezclado con pequeñas cantidades de iniciador; que al ser calentado, se rompe homolíticamente obteniendo radicales libres (Figura 4).

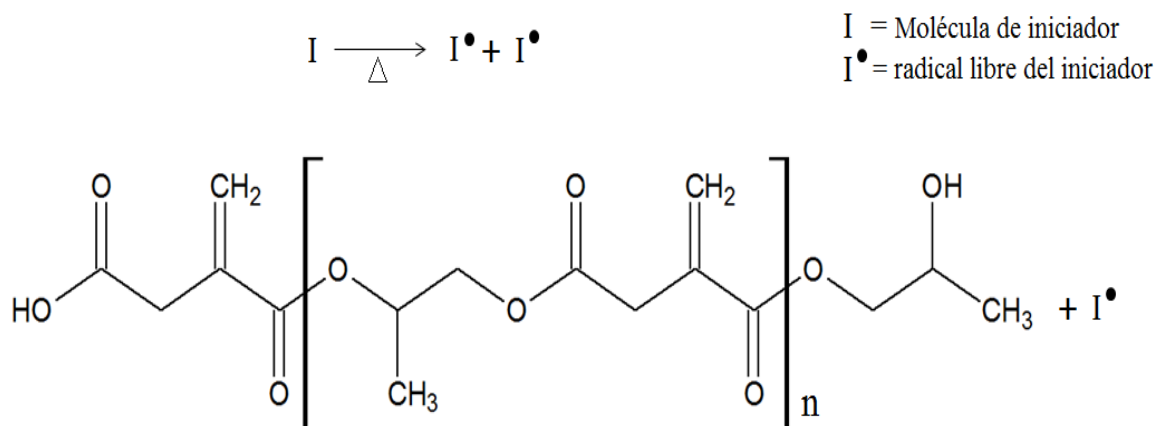


Figura 4. Formación del radical libre.

En el paso de iniciación el electrón desapareado en el radical libre ataca a uno de los electrones presentes en uno de los dobles enlaces laterales, formando un nuevo enlace entre el iniciador y uno de los carbonos del doble enlace. Así, queda un enlace sigma y el electrón que estaba originalmente en el doble enlace, migra hacia el segundo carbono donde forma un nuevo radical libre (Figura 5).

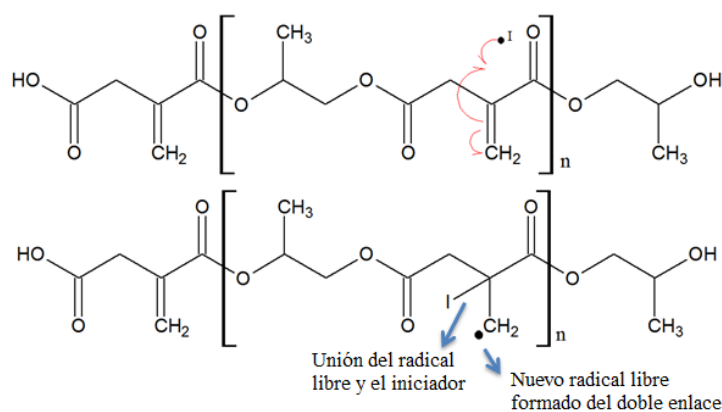


Figura 5. Etapa de la iniciación.

La siguiente etapa consiste en la formación del enlace. Cuando la molécula de N,N'-metilenbisacrilamida (N,N'-MBAAm: agente de entrecruzamiento), se acerca al electrón no apareado, el radical presente en el polímero ataca a los electrones que se encuentran en el doble enlace del N,N'-metilenbisacrilamida ocasionando el reordenamiento y la formación de un enlace entre el polímero y el entrecruzante, y en el otro carbono se genera un nuevo radical libre (Figura 6).

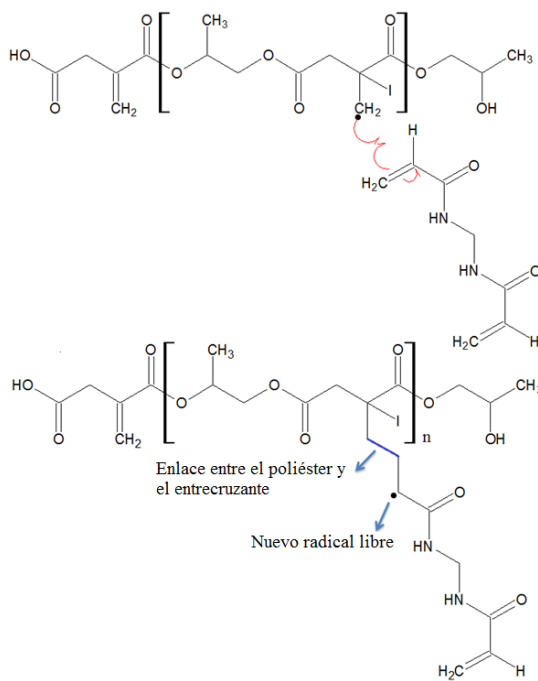


Figura 6. Formación del enlace.

Este radical libre sigue reaccionando con más insaturaciones, hasta que la mayoría o la totalidad de los polímeros de poliéster estén unidos entre sí, dando lugar al polímero entrecruzado (Figura 7).

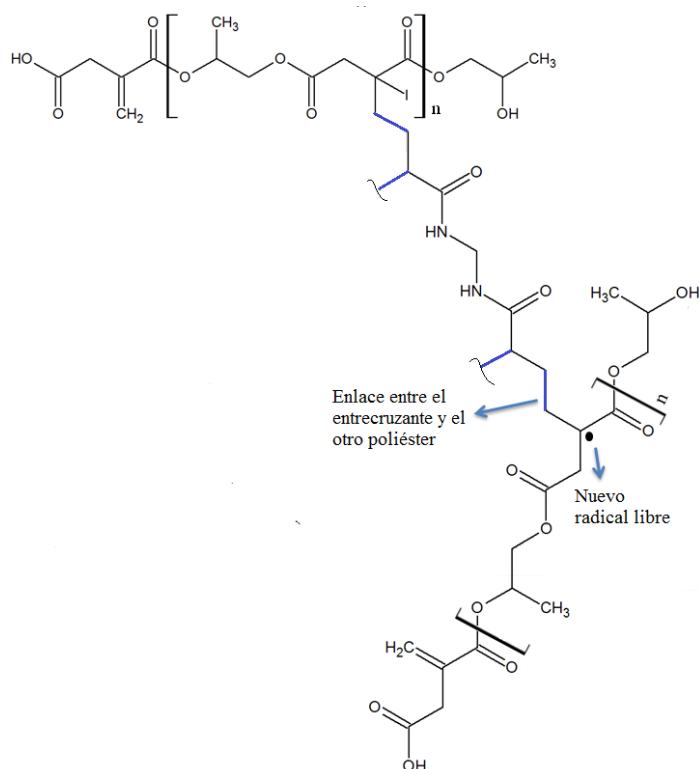


Figura 7. Estructura propuesta del polímero entrecruzado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características generales de los polímeros sintetizados.

Tabla 2. Características del poli(itaconato de propileno) (PPI) sintetizado.

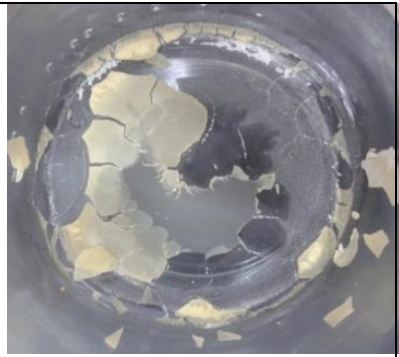
<i>Parámetros</i>	<i>Características</i>	
Color	Blanco	
Olor	Inodoro	
Aspecto	Granulado	
Consistencia	Dura, rígida	

Tabla 3. Prueba de solubilidad del PPI sintetizado.

<i>Disolvente</i>	<i>Frío</i>	<i>Caliente</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Frío</i>	<i>Caliente</i>
Agua	—	—	Nitrobencono	—	—
Etanol	+/-	+/-	Diclorometano	—	—
Metanol	+/-	+/-	Dimetilformamida	+/-	+/-
Acetona	+/-	+/-	Cloruro de metilo	—	—
Cloroformo	+/-	—	2-butanona	—	—
Tolueno	—	—	Acetato de etilo	—	—
Tetracloro de carbono	—	—	Dimetilsulfóxido	+/-	+/-
Éter de petróleo	—	—	n-heptano	—	—
Tetrahidrofurano	—	—	Benceno	—	—
			Decalina	—	—

(-) = insoluble. (+/-) = parcialmente insoluble. (+) = soluble.

Tabla 4. Características del PPI entrecruzado (PAIBN4).

<i>Parámetros</i>	<i>Características</i>	
Color	Amarillo claro	
Olor	Inodoro	
Aspecto	Película fina	
Consistencia	Duro, un poco deformable, no pegajoso.	

Resistencia del material entrecruzado ante distintos disolventes. Al poliéster entrecruzado, obtenido bajo las mejores condiciones de reacción (PAIBN4) se le realizó este estudio. De acuerdo a la Tabla 5 se puede observar que los poliésteres entrecruzados no presentaron hinchamiento en agua, etanol, acetona, cloroformo y mezcla de hidrocarburos. Por otro lado, en amoníaco se rompió en trozos muy pequeños que fue imposible tomar la imagen, en DMSO se presentó un pequeño

hinchamiento y, por último, en el caso del THF la muestra se tornó brillante, de color similar al bronce, pero tampoco se hinchó. Lo que sugiere que en los disolventes que presentaron alta resistencia son los posibles medios en los que estos polímeros pueden mantenerse en contacto constantemente sin producir un colapso significativo.

Tabla 5. Estudio de la resistencia del material entrecruzado ante distintos disolventes.

<i>Código</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Volumen mL</i>	<i>Días</i>	<i>Masa inicial g</i>	<i>Masa final g</i>	<i>Dimensiones iniciales mm</i>	<i>Dimensiones finales mm</i>
1	Agua	5	15	0,0039	0,0039	8x2,5	8x2,5
2	Acetona	5	15	0,0083	0,0084	5x3	4x3
3	Etanol	5	15	0,0046	0,0046	4x3	4x3
4	THF*	5	15	0,0044	0,0072	4x5	4x5
5	Cloroformo	5	15	0,0042	0,0042	5x3	5x3
6	DMSO	5	15	0,0075	0,0090	4x4	4x5
7	Amoníaco	5	15	0,0049	—	4x2	—
8	Mezcla de hidrocarburos**	5	15	0,0045	0,0045	6x3	6x3

THF = Tetrahidrofurano, DMSO = Dimetilsulfóxido, ** n-heptano e isooctano 3:97

Rendimientos de los PPI entrecruzados: Variando el disolvente. En la Tabla 6 se registran las condiciones y rendimientos obtenidos para las reacciones de entrecruzamiento que se efectuaron para poder establecer el disolvente más adecuado, para ello se utilizó como iniciador el persulfato de amonio, con un porcentaje de entrecruzante de 8%.

Tabla 6. Rendimientos y condiciones experimentales para el estudio del disolvente.

<i>Masa del PPI g</i>	<i>N,N'-MBAAm</i>	<i>Disolvente 20 mL</i>	<i>Iniciador 0,0160 g</i>	<i>% Rendimiento</i>
0,5000	8%	E/C	PSA	92,41
0,5000	8%	E	PSA	75,56
0,5000	8%	DMSO	PSA	89,04

PPI = Poli(itaconato de etileno), N,N'-MBAAm = N,N'-metilenbisacrilamida, E/C = etanol/cloroformo, E = Etanol, DMSO = Dimetilsulfóxido, PSA = Persulfato de amonio.

Se busca establecer si el tipo de disolvente utilizado durante la reacción puede tener efecto en el entrecruzamiento del poliéster. Hay que destacar que esta reacción es efectuada utilizando

iniciadores radicales los cuales no son sensibles a la polaridad del disolvente. Sin embargo, en los rendimientos obtenidos para los polímeros entrecruzados variando el disolvente, se observa una evidente diferencia entre ellos; este comportamiento puede estar asociado directamente a la capacidad de disolución que posea el disolvente frente al poliéster antes de entrecruzarlo; el polímero en solución depende de la interacción que se genere de los segmentos que conforman el polímero entre sí y la interacción de los segmentos con el disolvente. De acuerdo a las pruebas de solubilidad realizadas (Tabla 5), los disolventes que mostraban mejor capacidad de solubilidad eran el etanol, cloroformo y el DMSO, aunque era parcial; también se le efectuó una prueba a una mezcla 1:1 etanol/cloroformo mostrando un aparente mejor resultado que los disolventes solos.

Las relaciones de solubilidad en los sistemas de polímeros son más complejas que las existentes entre los compuestos de bajo peso molecular. *Hansen Charles*, en 2007, propuso algunos parámetros de solubilidad total del disolvente; estos están contruidos en base a la contribución de las fuerzas de interacción dispersivas (*London*), interacciones permanentes dipolo–dipolo y las fuerzas de enlace de hidrógeno, este parámetro permite indicar si es favorable, o no, y el grado de mezcla [6, 7].

En base a los datos obtenidos para los rendimientos, se puede establecer que en el caso donde se utilizó el DMSO se obtuvo un mayor rendimiento (92,41%), siendo el disolvente que logra una mejor solubilidad del PPI, aunque en los tres casos no se logró una solubilidad total del poliéster. Como se sabe el DMSO es tanto hidrófobo como hidrófilo; esta hidrofobia se puede atribuir a los dos grupos metilo, lo que permite al DMSO ser capaz de lograr penetrar en los segmentos del polímero que son hidrófobos, de igual manera la parte polar de este disolvente logra interaccionar perfectamente con la parte polar del poliéster. Los valores de *Hansen Charles* confirman lo antes mencionado, ya que para el DMSO los tres parámetros son muy altos, estos valores sugieren que este disolvente debe tener interacción fuerte con el poliéster, superar de esta manera las interacciones intermoleculares del polímero–polímero y lograr alcanzar la interacción polímero–disolvente [8]. Caso muy similar ocurre con la mezcla etanol/cloroformo, el etanol actúa e interacciona perfectamente con los segmentos polares del polímero, mientras que el cloroformo lo hace con los segmentos apolares; por ello es que obtiene un rendimiento del 89,04% muy cercano al arrojado por el DMSO, pero al observar los parámetros de Hansen para estos disolventes, a pesar de que las interacciones son fuertes, la interacción polar es muy baja para ambos casos en comparación con el del DMSO. Y por último, el etanol obtuvo un rendimiento 75,56% muy por debajo de los otros dos,

por lo que este tipo de disolvente al ser muy polar solo logra interactuar y disolver los segmentos polares; sin embargo, no sucede lo mismo con los segmentos apolares.

Rendimiento de los polímeros entrecruzados obtenidos considerando el efecto del iniciador.

En la Tabla 7 se muestran las condiciones de reacción utilizadas para los entrecruzamientos de poliésteres realizados para estudiar el efecto del iniciador; se eligió un porcentaje de entrecruzamiento de 8% y como disolvente la mezcla de etanol/cloroformo.

Tabla 7. Rendimientos y condiciones experimentales para el estudio del efecto del iniciador.

<i>Masa del PPI g</i>	<i>N,N'-MBAAm</i>	<i>Disolvente 20 mL</i>	<i>Iniciador 0,0160 g</i>	<i>% Rendimiento</i>
0,5000	8%	E/C	PSA	89,04
0,5000	8%	E/C	AIBN	90,54
0,5000	8%	E/C	PDB	86,54

PPI = Poli(itaconato de etileno), N,N'-MBAAm = N,N'-metilenbisacrilamida, E/C = etanol/cloroformo, PSA = Persulfato de amonio, AIBN = 2,2'-azobisisobutironitrilo, PSA = Persulfato de amonio, PDB = Peróxido de benzofl.

Mediante los datos registrados en la Tabla 7 se observa que en el entrecruzamiento donde se utilizó el AIBN como iniciador, se obtuvieron los mayores valores de rendimiento.

Rendimiento de los polímeros entrecruzados obtenidos considerando el porcentaje de agente entrecruzante. En la Tabla 8, se muestran las condiciones y rendimientos experimentales obtenidos para las reacciones de entrecruzamiento que sirven para evaluar el comportamiento a diferentes porcentajes de N,N'-MBAAm, para estos se trabajó con el iniciador que exhibió un mejor comportamiento (AIBN) y el disolvente que resultó más adecuado a las condiciones, en este caso una mezcla 1:1 del etanol/cloroformo (E/C).

En base a los rendimientos obtenidos, el polímero entrecruzado con un mayor rendimiento fue el de 8% de agente entrecruzante. En el caso de 4 y 6% las concentraciones de entrecruzante son muy bajas y no logran un eficiente acercamiento del radical con la instauración.

Tabla 8. Rendimientos y condiciones experimentales para el estudio del porcentaje de agente entrecruzante.

<i>Masa del PPI (g)</i>	<i>N,N'-MBAAm</i>	<i>Disolvente 20mL</i>	<i>Iniciador 0,0160g</i>	<i>% Rendimiento</i>
0,5000	—	E/C	AIBN	—
0,5000	4%	E/C	AIBN	68,12
0,5000	6%	E/C	AIBN	58,06
0,5000	8%	E/C	AIBN	90,54
0,5000	10%	E/C	AIBN	85,63

PPI = Poli(itaconato de propileno), E/C = etanol/cloroformo, AIBN = 2,2'-azobisisobutironitrilo, N,N'-MBAAm = N,N'-metilenbisacrilamida.

En la Figura 8 se pueden ver las imágenes de las muestras mencionadas en la Tabla 8; para el caso de la prueba 0 se observa la formación de una membrana color beige, muy fina, quebradiza y áspera. A medida que se aumenta el porcentaje (4, 6, 8, y 10%) se va tornando más amarilla, más flexible y menos frágil al doblarla. Por lo que de manera general, se podría decir que la introducción del entrecruzante en el poliéster a simple vista muestra un efecto en las propiedades, la hace más flexible, más gruesa y resistente.

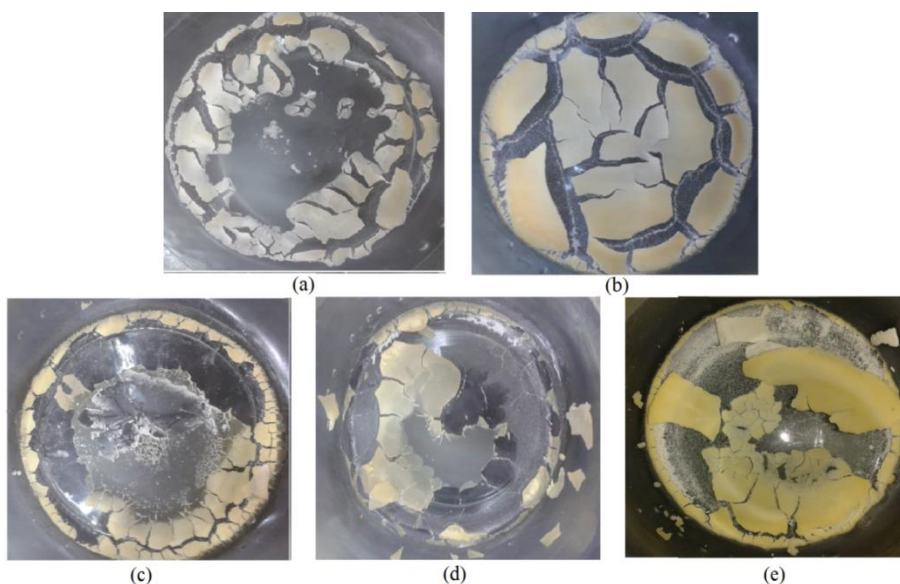


Figura 8. Aspecto físico de los polímeros entrecruzados con variación de porcentaje de agente entrecruzante: (a) 0, (b) 6, (c) 8, y (d) 10% (N,N'-metilenbisacrilamida).

Caracterización de los grupos funcionales presentes mediante FTIR. Para caracterizar los poliésteres entrecruzados, se empleó un espectrómetro *Perkin–Elmer* RX1 provisto de análisis mediante transformada de *Fourier* (FTIR). Estos fueron molidos en un mortero para posterior formación de pastillas de KBr; para ello se pesaron 2 mg de polímero y 91 mg de KBr para todas las muestras. En general, los espectros infrarrojos de todos los poliésteres contienen bandas características debido a los grupos éster, es decir, bandas que están asociados con el carbonilo C=O y C–O. Las posiciones de estas bandas son características de la naturaleza básica del poliéster particular. Por lo tanto, son de esperar bandas fuertes en la región de $1.800\text{--}1.700\text{ cm}^{-1}$ y también en la región de $1.300\text{--}1.000\text{ cm}^{-1}$ ocasionadas por el grupo carbonilo [9].

En la Figura 9 se muestra el espectro del poli(itaconato de propileno) (PPI), en el cual se puede ver una banda en 3.464 cm^{-1} debido a la vibración de tensión del grupo OH terminal. Se observan las dos bandas intensas a 1.736 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión C = O y 1.184 cm^{-1} debido a la vibración de tensión C – O, ambas a desplazamientos característicos de los poliésteres. Una banda de intensidad media a 1.456 cm^{-1} puede ser atribuida a la flexión en el plano del enlace C–H. De igual manera, se observa una pequeña banda en 1.648 cm^{-1} que corresponde a la presencia de la insaturación C = C.

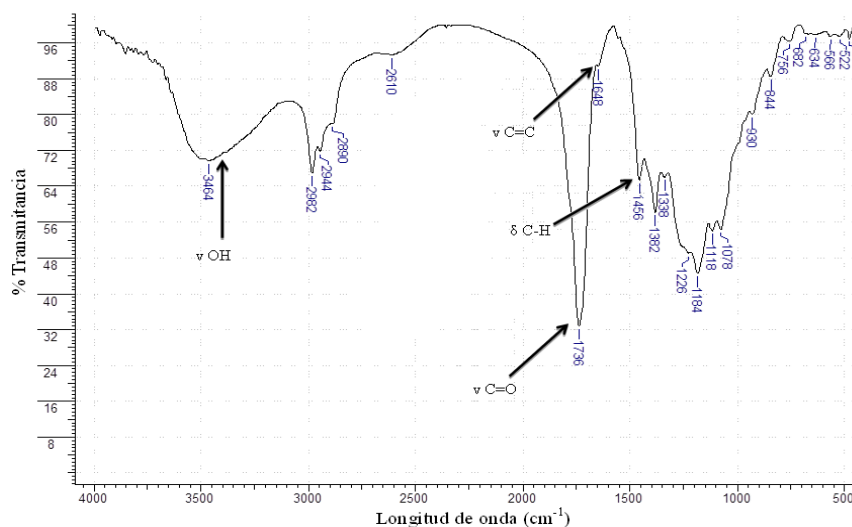


Figura 9. Espectro FTIR del poli(itaconato de propileno) sintetizado.

El PPI fue entrecruzado utilizando una temperatura de 60°C por, aproximadamente, 2 horas. Después de 24 horas de evaporación del disolvente en la estufa a 60°C , se observa un cambio

evidente en sus propiedades físicas. El PPI en un principio era un sólido pegajoso y después de llevar a cabo el entrecruzamiento formó una especie de membrana flexible. Los cambios de absorción en el FTIR del PPI antes y después del entrecruzamiento (PAIBN4) se muestran en la Figura 10.

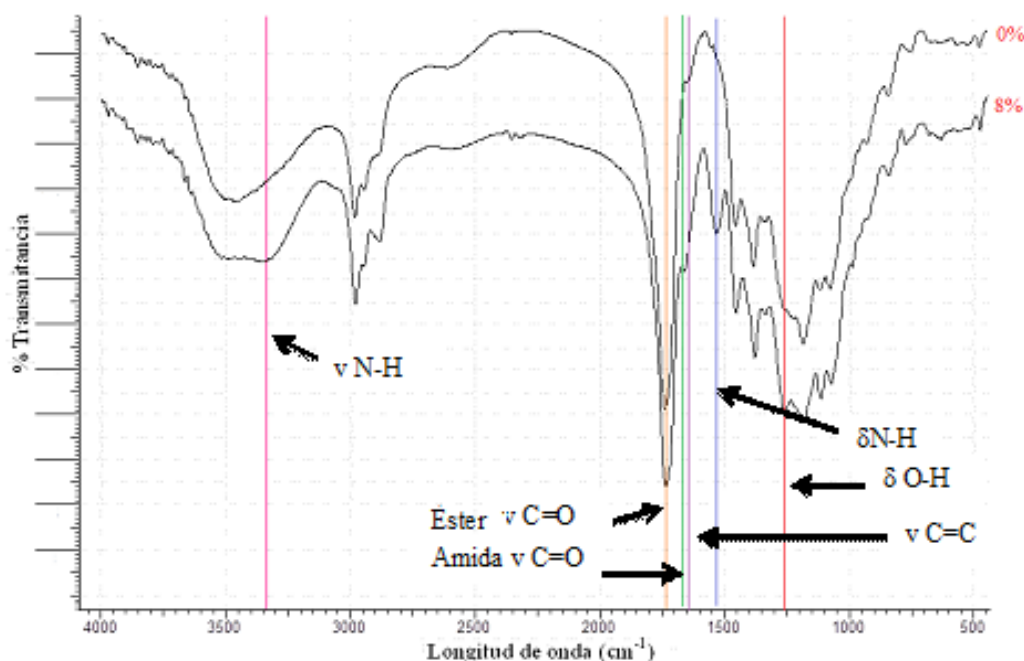


Figura 10. Comparación de los espectros FTIR del poli(itaconato de propileno) y el PPI entrecruzado (PAIBN4).

La bandas de FTIR, que muestran diferencias entre el poliéster entrecruzado y la del poliéster sin entrecruzar, son: una señal media que aparece alrededor de 1.650 cm^{-1} en el PPI que es asignado al estiramiento del $\text{C}=\text{C}$ proveniente del ácido itacónico del poliéster, esta desaparece en el caso del PAIBN4 como se muestra en la Figura 10, debido a que el radical libre formado en el poliéster ataca al doble enlace del N,N'-MBAAm, para formar un nuevo enlace y lograr el entrecruzamiento. La aparición de una nueva banda a 1.664 cm^{-1} del PAIBN4, puede atribuirse al grupo carbonilo proveniente del entrecruzante, recordando que el grupo carbonilo de las amidas aparecerán a longitudes de onda más bajas que los carbonilos aportados por el poliéster. De igual manera, la presencia de la amida en el compuesto ocasiona la aparición de una banda a 1.534 cm^{-1} provocada por las deformaciones en el plano, más específicamente al movimiento de tijereteo del enlace N-H

proveniente del entrecruzante, así como la vibración de tensión del grupo N–H en 3.358 cm^{-1} que, de acuerdo a su desplazamiento, indica que se encuentra asociada. Considerando lo antes mencionado, evidentemente se muestra la incorporación del entrecruzante con la estructura del poliéster, esto se puede establecer debido a la desaparición del doble enlace, así como la aparición de las bandas características del grupo amida presente en el N,N'–MBAAm, y por último, en el espectro del poliéster sin entrecruzar aparece una banda en 1.628 cm^{-1} que se asocia al grupo C=C, que no se observa en el poliéster entrecruzado debido a que el ataque del entrecruzante lo realiza a través de este doble enlace.

Efecto del disolvente en la reacción de entrecruzamiento. El estudio del efecto del disolvente, del iniciador y del porcentaje de entrecruzante se centrará en las tres bandas que muestran un comportamiento más destacable como lo son la banda del doble enlace C = C proveniente del poliéster, la banda del grupo carbonilo C = O y de deformación del enlace N – H provenientes del entrecruzante.

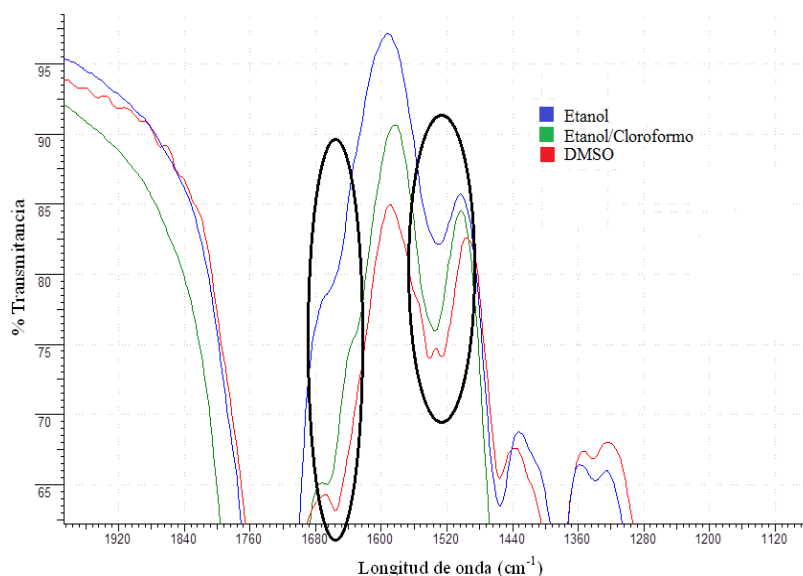


Figura 11. Comparación de las bandas más representativas de los espectros FTIR obtenidos para el PPI entrecruzado en el estudio de la influencia del disolvente en la reacción de entrecruzamiento.

La Figura 11 muestra la comparación de las bandas para los poliésteres entrecruzados con 8% de agente entrecruzante y los distintos disolventes. De acuerdo a este espectro, es evidente que el disolvente DMSO presenta la banda de vibración N–H con una intensidad de 74,02% superior a la del etanol/cloroformo que es de 75,937% y, por último, el etanol 82,117%. De igual manera, la

banda correspondiente a la vibración de tensión del carbonilo $C=O$ sufre un aumento, pero al mismo tiempo un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores más evidente en el caso del DMSO que el pico se muestra a 1.656 cm^{-1} con una intensidad de 63,107%; luego le sigue el etanol/cloroformo que posee un desplazamiento hasta 1.646 cm^{-1} con una intensidad de 87,686%; sin embargo, al utilizar etanol el desplazamiento es más sutil observándose solo un pequeño hombro.

Teniendo en consideración los valores de rendimientos, la efectividad en la aparición y desplazamiento de las bandas el mejor disolvente sería el DMSO, luego seguiría el etanol/cloroformo y, por último, el etanol. Sin embargo, en este caso se seleccionó el etanol/cloroformo debido otros factores, como son el tiempo de evaporación del DMSO es mucho mayor (unas tres semanas) en comparación de los otros dos que es de 24 horas, de igual manera el fuerte olor que desprende hace incómodo el trabajo en el laboratorio.

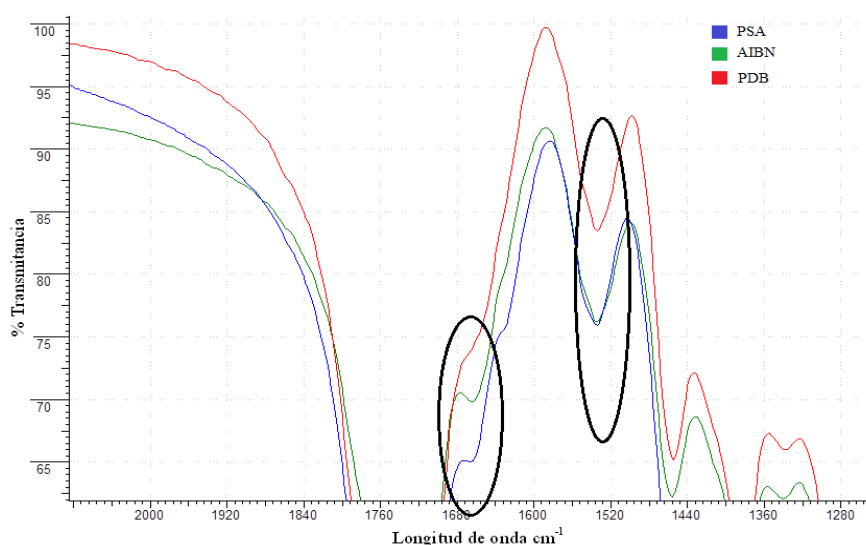


Figura 12. Comparación de las bandas más representativas de los espectros FTIR obtenidos para el PPI entrecruzado en el estudio de la influencia del iniciador en la reacción de entrecruzamiento.

Efecto del iniciador durante la reacción de entrecruzamiento. La comparación de las bandas para el estudio del efecto del iniciador se realizó utilizando como disolvente el etanol/cloroformo, 8% de entrecruzante en cada uno de los casos, variando el iniciador. De acuerdo a la Figura 12, se observa que el AIBN es el iniciador que presenta la banda de vibración N-H con una intensidad de 76,193% notablemente superior al de los otros dos iniciadores donde seguirá el persulfato de amonio

(PSA) con 82,117% y, por último, el peróxido de benzoílo (PDB) con 83,493%. Lo mismo ocurre con la banda correspondiente a la vibración de tensión del carbonilo $C=O$ de la amida que sufre un aumento, pero al mismo tiempo un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores más apreciable en el AIBN, el pico se muestra a 1.664 cm^{-1} con una intensidad de 69,811%, con el PSA se muestra sólo una banda de intensidad intermedia entre los otros dos iniciadores y por último el PDB presenta una banda pequeña a menores intensidades. Todo esto corrobora el comportamiento establecido para los iniciadores de acuerdo a sus rendimientos donde efectivamente el mejor iniciador es el AIBN, seguido por el PSA y, por último, el PDB.

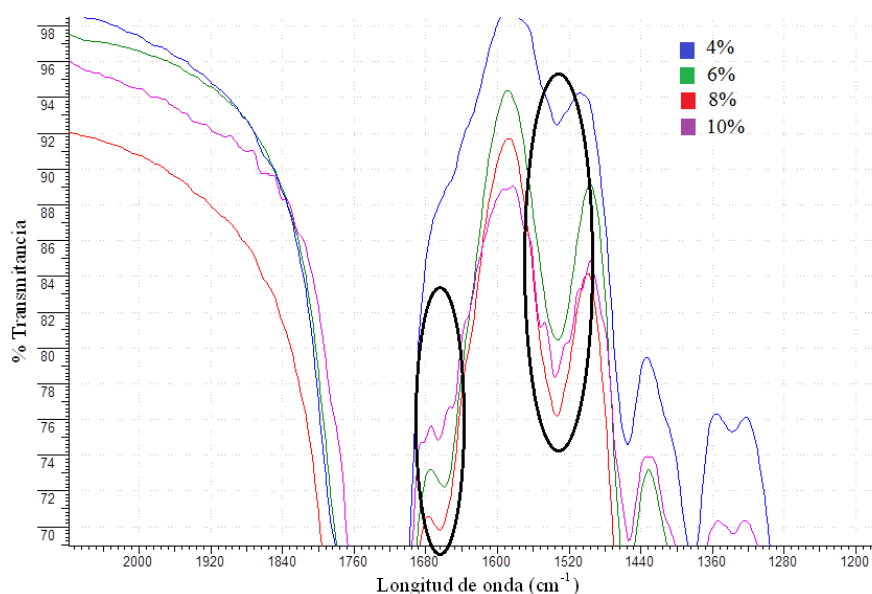


Figura13. Comparación de las bandas más representativas de los espectros FTIR obtenidos para el PPI entrecruzado en el estudio de la influencia del porcentaje del agente entrecruzante (AIBN) en la reacción de entrecruzamiento.

Efecto del porcentaje de entrecruzante. En la Figura 13 se muestra la comparación de las bandas de los poliésteres entrecruzados bajo las mismas condiciones de iniciador (AIBN) y disolvente: etanol/cloroformo (E/C) variando el porcentaje del agente entrecruzante. Se observa que el poliéster entrecruzado que muestra la banda de vibración $N-H$ más intensa es el de 8% y, al mismo tiempo, la que tiene la banda $C=O$ proveniente de la amida más intensa y más desplazada a valores más altos de longitud de onda (1.664 cm^{-1}). Por ello, y conjuntamente con los altos rendimientos que presenta este polímero, puede establecerse que 8% de entrecruzante es suficiente para lograr un entrecruzamiento máximo del poliéster y, por consiguiente, podrían ser todas estas las

condiciones más adecuadas para sintetizar este tipo de polímero.

Caracterización de los poliésteres entrecruzados por análisis térmico TGA y DSC. Los análisis termogravimétricos TGA con sus derivadas DTGA se llevaron a cabo en un equipo de TGA modelo TGA-7 marca *Perkin Elmer*. Los análisis se realizaron en presencia de N_2 con un flujo de gas de 50 mL/min, la velocidad de calentamiento fue de 10 grados/min en un intervalo de temperatura de 25–550°C. Las muestras pesaron alrededor de 8 mg. Los análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC de los polímeros entrecruzados se realizaron en un equipo de TGA/DSC modelo TGA/DSC 1 marca *Mettler Toledo Star System*, haciendo barridos entre 25 y 400°C. Se utilizaron entre 7,8 y 11,7 mg.

Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA). En la Figura 14 se muestran los termogramas (TGA y DTGA) obtenidos para la serie de polímeros que fueron entrecruzados utilizando como iniciador AIBN, la mezcla de E/C como disolvente y variando los porcentajes del agente entrecruzante.

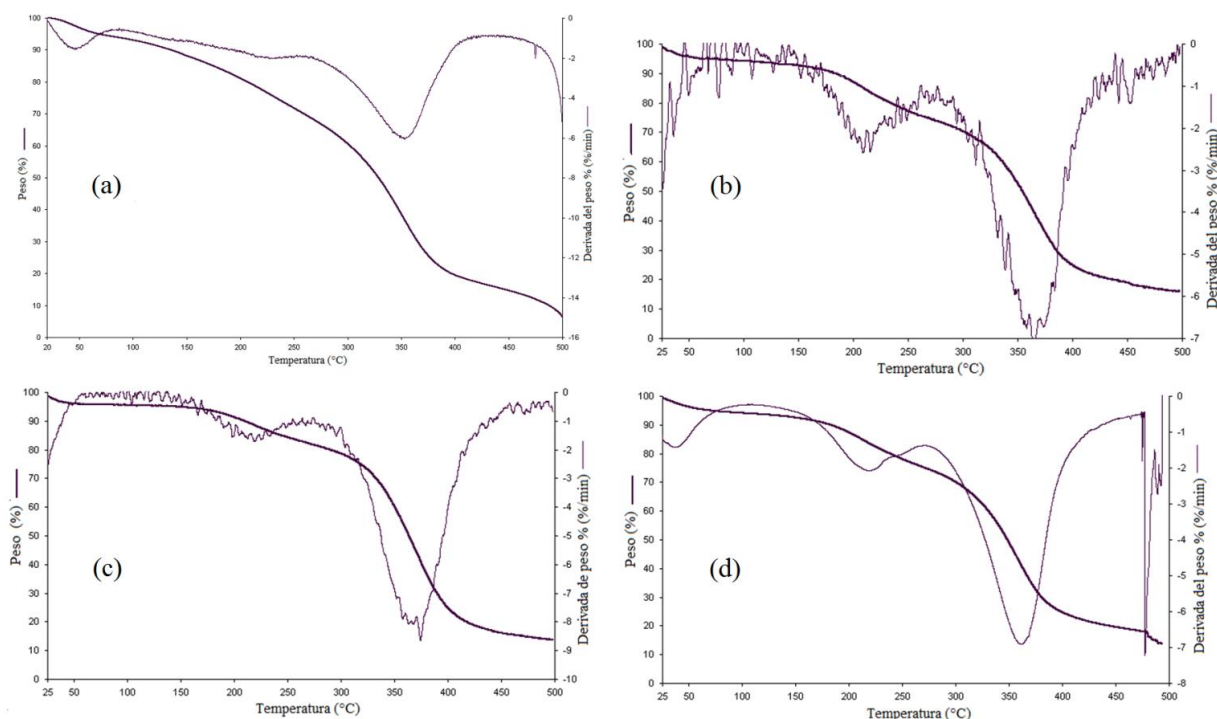


Figura 14. TGA y DTGA de los polímeros entrecruzados con diferentes porcentajes de entrecruzamiento utilizando como iniciador AIBN y mezcla E/C como disolvente. (a) 0%, (b) 6%, (c) 8%, y (d) 10%.

En términos generales, los termogramas exhiben señales correspondientes a tres etapas de

degradación térmica. En la Tabla 9 se muestran la temperatura del punto de inflexión y el porcentaje de pérdida de masa en cada punto. La primera señal tiene lugar a temperaturas inferiores a los 120°C y se atribuye a pérdidas de impurezas presentes en la muestra (posiblemente etanol, cloroformo, humedad y otras impurezas provenientes de la síntesis del poliéster), el porcentaje de pérdida de masa en esta etapa no supera el 5,5% en todos los casos.

En la segunda etapa, si bien no se encontraron estudios térmicos de polímeros similares a estos, si se han reportado estudios de temperaturas de degradación de los poliditiitaconatos. *Bošković y colaboradores* en el año 2000, plantearon que alrededor de 280°C el éster sufre una descomposición y conduce a la formación de grupos ácidos en la cadena de polímero; se produce por el mecanismo cíclico que también resulta en la formación simultánea del correspondiente alqueno [10]. Por lo que, podría establecerse que a esta temperatura se da la pérdida de propilenglicol, por el mecanismo antes mencionado, en los extremos del polímero o que se dé la pérdida de partículas de propilenglicol ocluidas por evaporación, ya que su temperatura de ebullición es de 188°C. En el caso del 8% de entrecruzamiento, que es el que posee menor pérdida durante esta etapa, puede justificarse debido a que el enmarañamiento ocasionado por el entrecruzante en buenas proporciones lo hace más resistente a que inicie el proceso de descomposición y dificulta la liberación de estas partículas.

La tercera señal de degradación que se registra se puede atribuir a la descomposición térmica de los polímeros que resultaron superiores a 350°C con una pérdida de masa en más de un 53%. Comparando las temperaturas de descomposición se observa que al aumentar el porcentaje de entrecruzamiento esta también sufre un aumento. El polímero entrecruzado que presenta mayor estabilidad térmica es el que se sintetizó utilizando un 8% de N,N'-MBAAm, así como un mayor porcentaje de pérdida de masa en esta etapa de 66,528%.

Sin embargo, mayor porcentaje de N,N'-MBAAm no implica necesariamente que se sigue aumentando la estabilidad, por el contrario donde se utilizó 10% de entrecruzante se observó una disminución de la temperatura de descomposición, así como pérdida de masa en esta etapa, lo que sugiere que para este tipo de reacciones las condiciones óptimas para lograr un mejoramiento de las propiedades térmicas es trabajando con 8% de N,N'-MBAAm.

Al correlacionar la Tabla 10 con los valores obtenidos para los análisis de TGA/DTGA que se muestran en la Tabla 9, se pueden ver que los intervalos de temperatura en que ocurren las pérdidas de peso corresponden a las mismas temperaturas que se observan en los DSC, por lo que se podrían atribuir a los mismos fenómenos. El primer pico que es endotérmico, la interpretación inicial sería

que se trata del proceso de fusión del poliéster; sin embargo, este es un material amorfo por lo que no presenta este tipo de cambio de fase; entonces, estas señales se podrían atribuir a la pérdida de masa planteada en la etapa 1 de los TGA relacionadas con un proceso de relajación que ocurre cuando se funden las impurezas.

Tabla 9. Porcentajes totales de pérdida de masa y temperatura en los puntos de inflexión en las 3 etapas de descomposición térmica de los poliésteres entrecruzados.

Termograma	Temperatura en el punto de inflexión en la etapa 1 (°C)	% total de pérdida de masa al final de la etapa 1 (%)	Temperatura en el punto de inflexión en la etapa 2 °C	% total de pérdida de masa al final de la etapa 2 %	Temperatura en el punto de inflexión en la etapa 3 °C	% total de pérdida de masa al final de la etapa 3
a (PPI)	45,58	4,532	227,05	24,586	353,13	53,008
b (PAIBN3)	*	4,987	208,73	19,099	365,86	58,857
c (PAIBN4)	**	3,363	218,35	13,559	374,14	66,528
d (PAIBN5)	41,49	5,363	216,63	18,960	361,76	56,953

*No hay punto de inflexión, sin embargo la temperatura de pérdida de la etapa 1 está entre (25–109,5)°C.

** No hay punto de inflexión, sin embargo la temperatura de pérdida de la etapa 1 está entre (25–120,98)°C.

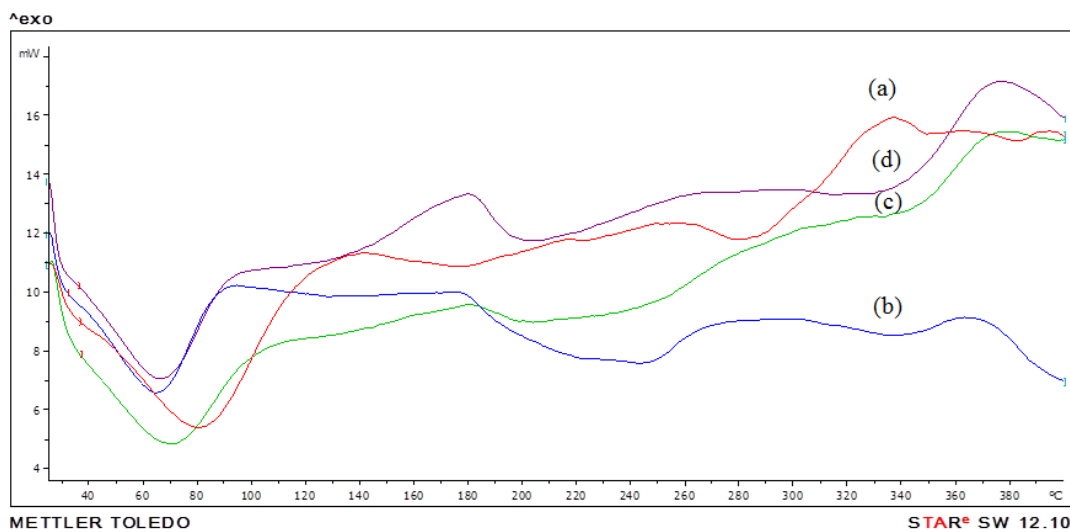


Figura 15. Termogramas de DSC para: (a)PPI, (b)PAIBN5, (c)PPSA1, y (d)PAIBN4.

Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Algunos polímeros entrecruzados fueron analizados mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido con el fin de conocer las posibles transiciones que esta técnica pueda mostrar. Para este análisis se seleccionaron 4 muestras (PPI, PAIBN4, PAIBN5 y PPSA1). A continuación se muestran la

superposición de los termogramas obtenidos para dichas muestras en la Figura 15 y en la Tabla 10 las temperaturas en las cuales los DSC muestran transiciones. De forma general, en la medición DSC de los polímeros arroja dos picos principales: un pico endotérmico con un máximo de 80,33°C y un pico exotérmico a un máximo de 334,98°C. También se pueden observar un pico menos importante alrededor de los 180°C.

El segundo pico es un proceso exotérmico por lo que coincide con lo que se plantea en los TGA de una posible pérdida de partículas de propilenglicol. El pico 3 que es un proceso exotérmico es indudablemente la temperatura en que ocurre la descomposición del polímero.

En los DSC no se observa la presencia de la T_g , por lo que se puede intuir que la temperatura de transición vítrea de este tipo de material no es apreciable en el rango de la temperatura de trabajo entre (25 y 400)°C. De acuerdo al trabajo realizado por Margaret y colaboradores en el año 2012, donde establecen que los poliésteres que presentan características un poco elásticas su T_g es inferior a 25°C, podríamos suponer que éste material presenta un T_g inferior a esa temperatura [11].

Tabla 10. Temperatura a las cuales el DSC presenta transiciones.

Termograma	Código	Pico 1	Pico 2	Pico 3
A	PPI	80,33°C	–	337,26°C
B	PAIBN5	65,00°C	173,83°C	364,00°C
C	PPSA1	70,10°C	180,00°C	373,40°C
D	PAIBN4	66,55°C	180,55°C	374,98°C

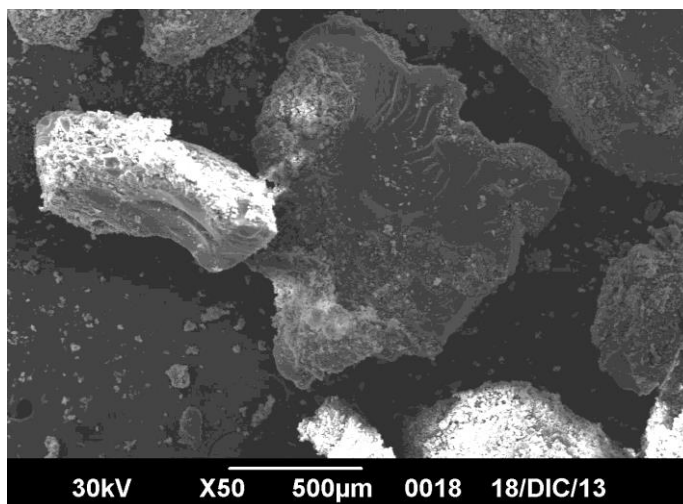


Figura 16. Micrografía con un aumento de X50, del poli(itaconato de propileno) sintetizado a 200°C durante 2 horas de reacción.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica permite conocer la morfología o topografía de una muestra sólida. Este estudio se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6390 con accesorio de análisis elemental por Energía Dispersiva de rayos-X (EDX).

En la Figura 16 se observa una heterogeneidad en la forma y tamaño de grano, además de la presencia de partículas grandes de superficie irregular con pequeñas partículas depositadas sobre ellas, el tamaño de grano promedio de las partículas grandes es de aproximadamente 950 μm .

CONCLUSIONES

Las condiciones óptimas para la obtención de los poliésteres poli(itaconato de propileno) fueron: relación molar 1:3 ácido itacónico/diol con 0,1% de ácido *p*-toluensulfónico (catalizador), a una temperatura de 200°C durante 2 horas de reacción.

A través de los análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* (FTIR) se logró confirmar; la formación de los poliésteres, a través del desplazamiento de la banda del grupo carbonilo a frecuencias características del grupo éster y la presencia del doble en la estructura de los poliésteres sintetizados.

Los análisis termogravimétricos revelaron que los poliésteres sintetizados mostraron una buena estabilidad térmica al descomponer por encima de 290°C.

La presencia del doble enlace en la estructura del poli(itaconato de propileno) permitió el entrecruzamiento con la N,N'-MBAAm.

Agradecimientos. Los autores desean agradecer al *Ministerio de Ciencia y Tecnología y al FONACIT*, de la *República Bolivariana de Venezuela*, el financiamiento otorgado a través del proyecto S-1.2602, al *Consejo de Desarrollo Científico Humanístico, Tecnológico y Arte de la Universidad de Los Andes CDCHTA* el financiamiento otorgado a través del proyecto C-1889-14-08-F, así como al *M.Sc. Carlos Torres Guzmán del Laboratorio de Polímeros de la Universidad de Los Andes* y al *Dr. Alexander Briceño Subdirector del IVIC*, por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bhattacharya A, Rawlins J, Ray P "Polymer grafting and crosslinking". New Jersey, Estados Unidos, John Wiley 2009
- [2] Scheirs J, Long T "Modern Polyesters. Chemistry and Technology of polyester and copolyesters". Gran Bretaña: John Wiley, 2003
- [3] Fuentes Franmerly "Síntesis y caracterización de poliésteres, derivados del ácido itacónico con dioles lineales y cíclicos, vía catálisis ácida". Trabajo Especial de Grado, Departamento de Química, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela, 2014
- [4] Wade L "Química Orgánica" 5ª edición. Madrid. España. Editorial: Pearson Educación, S.A. 2004

- [5] Strong B “*Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications*. (2ª edición). Estados Unidos: Society of Manufacturing Engineers. 2008.
- [6] Hansen Ch “*Hansen parameters: a user’s handbook*”. 2ª edición. Estados Unidos, CRC Press. 2007
- [7] Ballesteros P, Sanz D, Teso E “*Química orgánica avanzada*”. Madrid, España, UNED. 2013
- [8] Hansen Ch “*Hansen parameters: a user’s handbook*”. (2ª ed). Estados Unidos, CRC Press, 2007
- [9] Socrates George. “*Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*”. (3ª ed). Gran Bretaña, John Wiley 2001
- [10] Bošcović G, Katsikas L, Veličković, Popović I “*The thermal degradation of poly(di-n-propyl itaconate) and poly(di-iso-propyl itaconate)*”. *Elsevier science Ltd.* (**40**), 5769 (2000)
- [11] Margaret J, Puvanakrishnan R, Nanthini R “Design, synthesis and characterization of elastomers based on itaconic acid, *J. Chemical & Pharmaceutical Res.*, 4(**1**) 175 (2012)