EL EFECTO ÁCIDO EN LA SÍNTESIS DEL POLIMETILMETACRILATO DE GLICEROL (GXPMMA)

Camilo ATEHORTÚA-HENAO, Leidy RENDÓN-CASTRILLÓN, Yesid VÉLEZ-SALAZAR, Margarita RAMÍREZ-CARMONA

Facultad Ing. Química; Universidad Pontificia Bolivariana; Cir. 1 # 70-01, B11, Medellín, Colombia
camilo.atehortua@alfa.upb.edu.co

Resumen: Se estudió el efecto de un medio ácido en la síntesis de Polimetilmetacrilato de Glicerol (GXPMMA) utilizando Metilmetacrilato (MMA) y Glicerol como sustancias de partida. Se evaluaron condiciones operacionales del sistema, como temperatura, concentración de ácido y tiempo de reacción a través de un diseño factorial 2^3. Las muestras obtenidas fueron analizadas cualitativa y cuantitativamente por espectroscopía FTIR. Bajas concentraciones de ácido y tiempos prolongados de reacción favorecen la reticulación del polímero.
Copyright © UPB 2013

Palabras clave: Polimetilmetacrilato, Polimetilmetacrilato de Glicerol, Reticulación, polimerización reticulante.

Abstract: Studied the effect of an acidenviroment in the synthesis of polymethylmethacrylate Glycerol (GXPMMA) using methyl methacrylate (MMA) and glycerol as the starting materials. We evaluated the system operating conditions such as temperature, concentration of acid and reaction time through a 2^3 factorial design. The samples obtained were analyzed qualitatively and quantitatively by FTIR spectroscopy. Low acid concentrations and prolonged reaction times favor the crosslinking of the polymer.

Keywords: Polymethylmethacrylate, Glycerol Polymethylmethacrylate, Crosslinked, crosslinking polymerization.

UPB_autoArt 2013-07-19, s 2013-09-23

1. INTRODUCCIÓN

El Polimetilmetacrilato de Glicerol (GXPMMA) se puede obtener a partir de la reticulación del Metilmetacrilato (MMA) en la producción de Polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la inserción del Glicerol creando una red no interpenetrada (Sala et al., 2012). Éste polímero se encuentra documentado para aplicaciones biomédicas (Frutos et al., 2010), (Heneke, 2004); en el campo de los lentes de contacto es utilizado por su capacidad de dureza y resistencia (Morris y Wilson, 1992), (Calossi et al., 1994); y también es empleado en la formación de estructuras óseas (Kawashita y Kawmura, 2010). El GXPMMA también ha sido estudiado para utilizarse como excipiente parala liberación controlada de fármacos (Fernández et al., 2005). El polímero posee estabilidad a largo plazo, resistencia óptica a las pérdidas en el espectro visible, alta dureza contra el rayado y baja temperatura de transición vítrea (Çapan et al. 2009).

El Glicerol encuentra aplicación como emulsionante, plastificante y humectante, además de la generación de estructuras hiperramificadas (Sala et al. 2012).

El PMMA se utiliza para la fabricación de lentes de contactosin embargose han documentado reacciones fibrinosas (Lundgren et al., 1992)causadas por la presencia de Hidroquinona y Benzoilperóxido (BPO) utilizados en su síntesis sin reticulación, causando mayor inflamación de la córnea, tanto en el centro como en sus periferias (regiones corneales)y generando una reducción en el rendimiento óptico de la córnea (Tyagi et al. 2012).

La exploración de un medio ácido para la activación de la síntesis y del Glicerol como agente de reticulación del PMMA es limitada, sin embargo se conoce que la reacción del Glicerol con el PMMA direcciona la condensación del metilmetacrilato (MMA) por la presencia del grupo hidroxilo que potencia la formación de redes no interpenetradas que son muestra de reticualción. En este caso, el Glicerol no genera inhibición polimérica del sistema y promueve la formación de redes no interpenetradas a partir de la reticulación (Sala et al., 2012). El uso de un medio ácido prodiga excitación a las moléculas y afecta la velocidad de la polimerización al promover un efecto catalítico al sistema, además, disminuye la energía de activación efectiva de la polimerización del GXPMMA (Kozhevnikov et al., 1984).

En este trabajo se estudia el comportamiento de la presencia de un medio ácido como modificador de la energía de activación efectiva del sistema, que favorezca la reticulación del PMMA utilizando Glicerol como agente reticulante.Se propone una ruta de síntesis alternativa para la producción dePolimetilmetacrilato de Glicerol (GXPMMA).

Se busca determinar a través de la presencia de un medio ácido una nueva vía de exploración para el GXPMMA que ha sido reticulado y polimerizado por la presencia del Glicerol.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El monómero de MMA ($C_5H_8O_2$), el Glicerol ($C_3H_8O_3$) como agente reticulante y el Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), ácido activador de la reacción fueron donados por el Centro de Estudios y de Investigación en Biotecnología – CIBIOT – de la Universidad Pontificia Bolivariana, sede Medellín.

2.2. Métodos

*Síntesis de GXPMMA.*La polimerización de MMA ($C_5H_8O_2$) para la obtención de GXPMMA reticulado usando Glicerol ($C_3H_8O_3$) y un medio ácido,se realizó en una sola etapa en un único recipiente de reacción. Esta síntesis consistióde una mezcla de 15 mL de MMA y 5 mL de Glicerol, cuya proporción corresponde a la relación de sitios activos presentes en las moléculas de MMA y Glicerol, en donde por cada tres sitios activos de Glicerol se tiene un sitio activo de MMA; además se adicionó2 mL de ÁcidoSulfúrico para la activación del sistema. Se llevó la mezcla a un sistema de reflujo dotado de agitación magnética constate a 350 RPM ysistema de control de temperatura.

Caracterización de GXPMMA. Las muestras se analizaron cualitativa y cuantitativamente mediante espectroscopía FTIR (ThermoScientific, Nicolet 6700) en modo de transmisión de 4.000 a 400 cm^{-1},utilizando la técnica de ATR que permitió evaluar la reticulación del polímero.

Diseño Experimental. Se realizó la experimentación utilizando un diseño factorial 2^3, en el cual las variables a evaluar correspondieron a temperatura del sistema, concentración del ácido y tiempo de la reacción, como se muestra en la Tabla 1, manteniendo constantes parámetros como velocidad de agitación, concentración de MMA y concentración de Glicerol.

Tabla 1. Variables del diseño experimental

Variables	Niveles	
	Superior	Inferior
T (°C)	85	65
[ ] Ácido (%)	1.0	0.5
Tiempo (Horas)	4	2

La relación entre la concentración del ácido y la reticulación del GXPMMA se determinó mediante experimentación preliminar, con lo cual se establecieron los rangos experimentales para el diseño factorial del cual se realizaron dos réplicas. Los resultados se analizan utilizando StatGraphics Centurion XVI.

La matriz experimental ejecutada se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Matriz experimental para diseño factorial 2^3

PRUEBA	Temperatura (°C)	Concentración de Acido (%)	Tiempo de reacción (h)
1	65	0.5	2
2	65	0.5	4
3	65	1.0	2
4	65	1.0	4
5	85	0.5	2
6	85	0.5	4
7	85	1.0	2
8	85	1.0	4

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1. Síntesis de GXPMMA

La síntesis de GXPMMA se realizó en una reacción de una sola etapa. La polimerización por adición se inició en presencia del medio ácido a través de rupturas heterolíticas, luego se presentó la polimerización por condensación entre el PMMA y el Glicerol que fue catalizada por el medio ácido del sistema, como se muestra en la Figura 1.

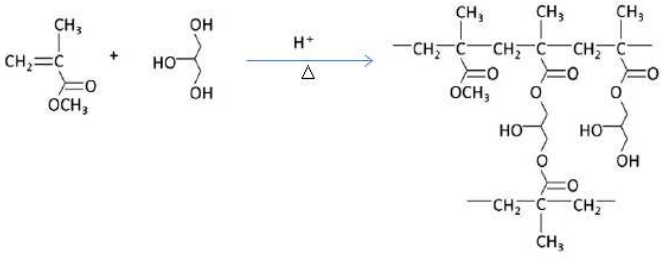

Figura 1. Formación de GXPMMA por reacción entre Gliceroly MMA en presencia de un medio ácido

Se reportan diversos métodos tradicionales de catálisis química para la condensación polimérica, que requieren temperaturas superiores a 120 °C, entre ellos el sistema Octanoato de Estaño/Hexanoato (Sala et al. 2012). Está documentado un sistema de síntesis para el GXPMMA, considerado de reacción suave por sus necesidades de energía de activación en donde se requiere una cantidad considerable de reactivos, y adicionalmente requiere sistemas de catálisis enzimática (Novozym – 435) combinado con sistemas de catálisis química (BPO y Tolueno) (Sala et al. 2012). En la síntesis propuesta en este estudio, el medio ácido aporta condiciones químicas que permiten reproducir un sistema de reacción suave generando una reducción en la energía de activación y en consecuencia una reducción de la temperatura del sistema de 120 ºC a un rango que oscila entre 65 ºC y 85 ºC. Bajo estas condiciones, el protón ácido sufre ataque nucleofílico proveniente del Oxígeno del grupo carbonilo

del Acrilato, promoviendo la ruptura del enlace Carbono-Oxígeno del grupo Metóxido formándose un carbocatión a nivel del acrilato que es atacado nucleofílicamente por el Oxígeno del Glicerol lo que promueve la salida de un protón que regenera el catalizador ácido. Este mecanismo se presenta entre los hidroxilos primarios del Glicerol y los grupos acrilato del PMMA.

Las muestras obtenidas se lavaron con Metanol y se sometieron a secado a temperatura ambiente, obteniendo materiales como se muestran en las Figuras 2 y 3.

Figura 2. Material obtenido con 0.5 % de ácido, temperatura de 85 °C, 4 h de reacción

Figura 3. Material obtenido con 1.0 % de ácido, temperatura de 65 °C, 2 h de reacción

Adicionalmente, se analizó la capacidad anfifílica de las muestras obtenidas, en Hexano (solvente apolar), Acetona (solvente medianamente polar) y Agua (solvente polar), encontrándose mayor solubilización en solventes de mediana polaridad lo que permite explicar este comportamiento desde la estructura química ya que puede generar puentes de hidrógeno a través de los electrones no enlazantes del oxígeno carbonílico de la cetona y los protones del glicerol y adicionalmente interacciones de Van der Waals a través de las cadenas carbonadas del PMMA y el Glicerol reticulado.

3.2. *Caracterización de GXPMMA por FTIR*

Sala et al., reporta en el análisis por FTIR, para la síntesis de GXPMMA una banda amplia ubicada en 3422 cm^{-1} que corresponde a estiramiento del grupo -OH del glicerol; una banda aguda a 1720 cm^{-1} representa el estiramiento del grupo -C=O del PMMA; bandas anchas en la región 1460-1300 cm^{-1} que representan flexiones de los grupos -C-H y –OH del Glicerol (Sala et al. 2012), como se observa en la Figura 4.

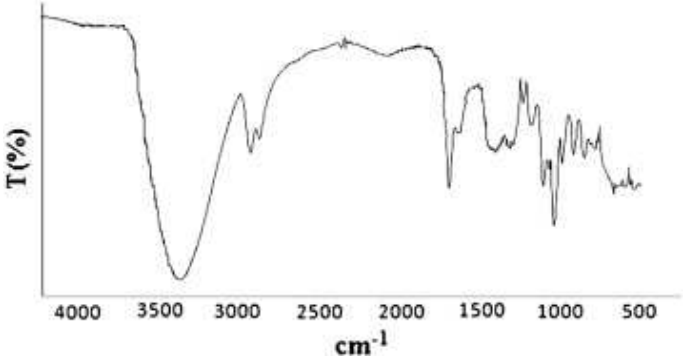

Figura 4. Espectro FTIR de GXPMMA. Tomada de Sala et al. (2012)

La muestra obtenida bajo condiciones de 65 °C, una concentración de 1.0 % del medio ácido y 2 h de reacción muestra una banda a 3430.33 cm^{-1} que representan el estiramiento del grupo -OH del Glicerol, una banda aguda a 1720.84 cm^{-1} representa el estiramiento del grupo -C=O del PMMA y las bandas anchas en 1482.69 cm^{-1} y 1385.49 cm^{-1} que representan las flexiones -C-H y –OH de Glicerol respectivamente, como se observa en la Figura 3.

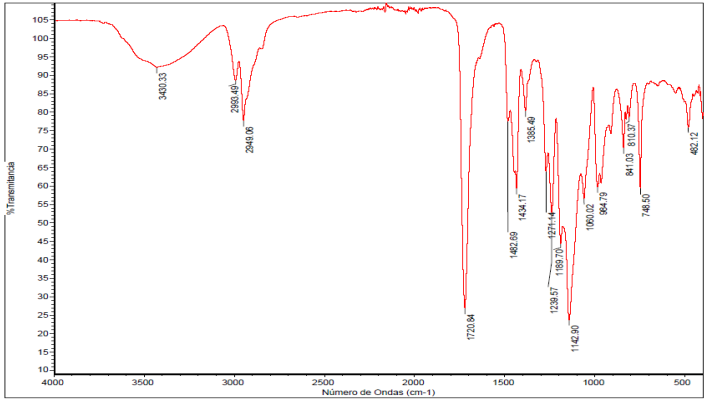

Figura 5. Espectro FTIR de GXPMMA con 65 °C, 1.0 % y 2 h

La muestra obtenida bajo condiciones de 85 °C, una concentración de 0.5 % del medio ácido y 4 h de reacción evidencia un comportamiento similar al reportado por Sala et al.; una banda a 3283.09 cm^{-1} que representan el estiramiento del grupo -OH como del Glicerol, una banda aguda a 1720.48 cm^{-1} que representa el estiramiento del grupo -C=O PMMA y las bandas anchas ubicadas a 1433.36 cm^{-1} y 1238.26 cm^{-1} que

representan las flexiones -C-H y –OH del Glicerol respectivamente, como se indica en la Figura 4

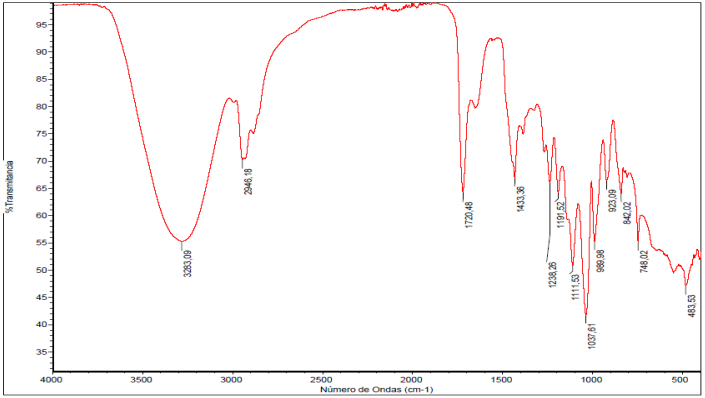

Figura 6. Espectro FTIR de GXPMMA con 85 °C, 0.5 % y 4 h

3.3. *Diseño experimentalpara la síntesis de GXPMMA*

Diseño Factorial. Como variable respuesta para el diseño experimental se seleccionó la absorbancia para las bandas correspondientes al grupo hidroxilo proveniente del glicerol y el grupo carbonilo proveniente del acrilato. El grado de reticulación del PMMA con Glicerol estará determinado en forma directa por la absorbancia del grupo hidroxilo y en forma inversa por la absorbancia del grupo acrilato. La Figura 7, corresponde a la muestra obtenida con 65 °C, 1.0 % de ácido y 2 h de reacción y evidencia una baja señal en la banda característica del grupo –OH del Glicerol y una señal intensa en la banda característica del grupo –CO del acrilato, lo que indica una baja reticulación del PMMA.

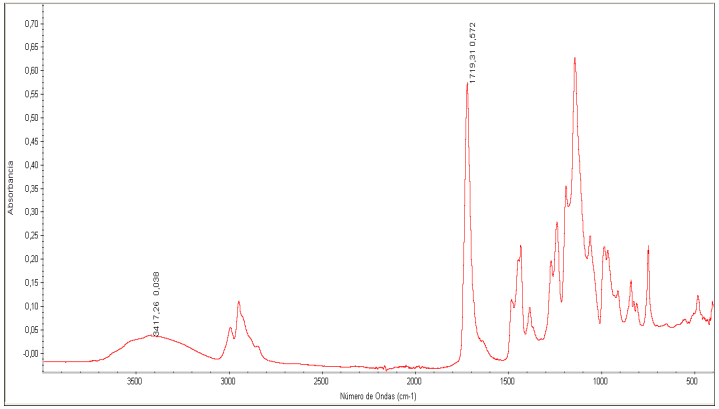

Figura 7. Espectro FTIR en unidades de absorbancia de GXPMMA con 65 °C, 1.0 % y 2 h

La Figura 8, corresponde a la muestra obtenida bajo un sistema a 85 ºC, 0.5 % de ácido y 4 h de reacción. En ella se observa una relación directa entre la absorbancia del hidroxilo y la intensidad de la banda característica y adicionalmente se observa una relación inversa entre la señal característica y la absorbancia de

grupo –CO del acrilato, lo que indica una mayor reticulación del PMMA, similar a lo reportado por Sala et al.

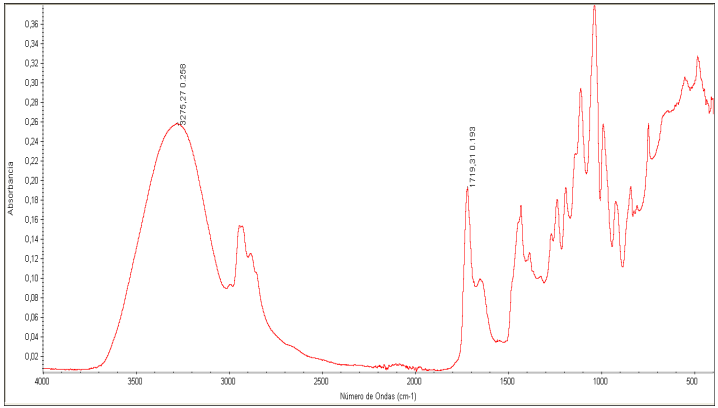

Figura 8. Espectro FTIR en unidades de absorbancia de GXPMMA con 85 °C, 0.5 % y 4 h

En el análisis de Pareto para la absorbancia del grupo acrilato, se evidencia que la temperatura y el tiempo de reacción son significativamente estadísticos en el nivel inferior, mientras que la concentración de ácido es significativa estadísticamente en el nivel superior. Ninguna de las interacciones presenta significancia estadística (Figura 9).

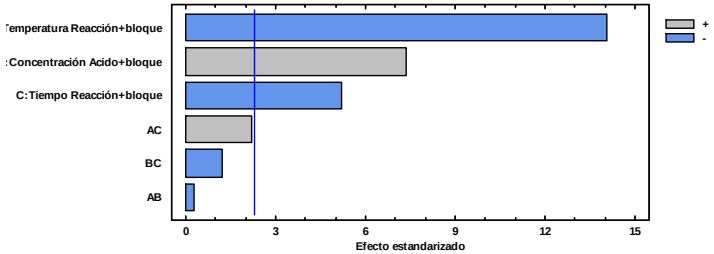

Figura 9. Diagrama de Pareto estandarizada para absorbancia de acrilato

En el análisis de Pareto para la absorbancia del grupo hidroxilo, se evidencia que la temperatura y el tiempo de reacción son significativamente estadísticos en el nivel superior, mientras que la concentración de ácido lo es en el nivel inferior. La interacción que se presenta entre la concentración de ácido y el tiempo de reacción es significativamente estadística en el nivel superior y la interacción entre la temperatura y la concentración de ácido presenta significancia estadística en el nivel inferior (Figura 10).

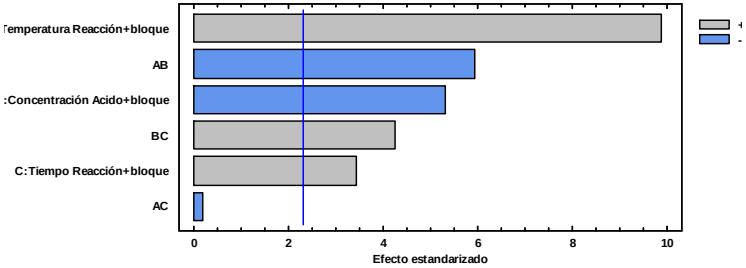

Figura 10. Diagrama de Pareto estandarizada para absorbancia de hidroxilo

4. CONCLUSIONES

El estudio demuestra que es probable reproducir una síntesis polimérica de GXPMMA en una sola etapa, donde se presenta formación del polímero y reticulación del mismo a partir del Glicerol.

El medio ácido presente en la síntesis permite generar condiciones de reacción suave que se evidencian en los controles de temperatura del sistema que no superan los 85°C. El medio ácido genera un ambiente catalítico que favorece la activación heterolítica del MMA y además estimula la interacción entre el Glicerol y el monómero.

A menores concentraciones de ácido y mayores tiempos de reacción se promueve la reticulación del PMMA.

En la búsqueda de la optimización del sistema se formula la vinculación de un agente enzimático que deberá ser incluido en estudios futuros para esta síntesis.

AGRADECIMIENTO

Al Centro de Estudios y de Investigación en Biotecnología (CIBIOT) de la Universidad Pontificia Bolivariana, sede Medellín.

REFERENCIAS

Amsden, B.; Wang, S. y Wyss, U.(2004). Synthesis andCharacterization of Thermoset Biodegradable Elastomers Based on Star-Poly(ε-caprolactone-co-d,l-lactide). Biomacromolecules, 5 (4), 1399 – 1404

Çapan , I.; Tarimci, Ç. y Tanrisever, T. (2009). Characterisation and optical vapour sensing properties of PMMA thin films.Materials Science and Engineering, 29 (1), 140 – 143

Calossi, A.; Casalboni, F. y Zanella, G. (1994). Same PMMA contact lenses worn for over 30 years: A case report. International Contact Lens Clinic, 21 (9-10), 196 – 198

Fernández, M.; Parra, J.; Vázquez, B.; López-Bravo, A. y San Román, J. (2005). Self-curing controlled release systems for steroids. Application of prednisolone-based polymeric systems to ear diseases. Biomaterials, 6(16), 3311 – 3318

Frutos, G.; Pastor, J.; Martínez, N.; Virto, M. y Torrado, S. (2010). Influence of lactose addition togentamicin-loaded acrylic bone cement on the kinetics of release of the antibiotic and the cement properties.Acta Biomaterial, 6 (3), 804 – 811

Heneke, E.(2004). Polymethyl methacrylate microspheres incollagen. Seminars in Cutaneos Medicine andSurgery, 23 (4), 227 – 232

Kawashita, M. y Kawamura, Z. (2010). PMMA-basedbonecements containing magnetite particles for the hyperthermia of cancer. ActaBiomaterialia, 6 (8), 3187 – 3192

Kozhevnikov, N.; Trubnikov, A.; Stepukhovich, A. y Larina, N.(1984).Polymerization of acrylic monomers in presence of sulphuric acid. Polymer Science U.S.S.R, 26 (4), 761 -769

Lundgren, B.; Göran, S.; Spångberg, M. y Härfstrand, A. (1992).Fibrinous reaction on implanted intraocular lenses: A comparison of conventional PMMA and heparin surface modified lenses. Journal of Cataract & Refractive Surgery, 18 (3), 236 – 239

Morris, J. y Wilson, C. (1992). Refitting of long-term pmma lenswearers with hard gas permeable materials: plus and minus points. Journal of The British Contact Lens Association, 15 (2), 85 – 88

Sala, L.; Modesto, T.; Chakraborty, S. y Villanueva, K. (2012).Novel glycerol crosslinkedpoly(methylmethacrylate) synthesized by chemo-enzymatic method for controlled release application.Materials Science and Engineering, 32 (8), 2205 - 2211

Tyagi, G.; Collins, M.; Read, A. y Davis, B. (2012).Cornealchanges following short-term rigid contact lens wear. Contact Lens and Anterior Eye, 35 (3), 129 – 136

AUTORES

Camilo ATEHORTÚA HENAO,estudiante de cuarto semestre de Ingeniería Química y de primer semestre de Historia en la *Universidad Pontificia Bolivarianase de Medellín*, actual integrante en el semillero del Grupo de Estudios e Investigación en Biotecnología-CIBIOT de la misma institución.

Margarita RAMÍREZ CARMONA, Doctora y Magister en Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos de la Universidad Federal de Rio de Janeiro, Ingeniera Química de la Universidad Pontificia Bolivariana y directora del Centro de Estudios y de Investigación en Biotecnología CIBIOT. Ha desarrollado proyectos de diseño de bioprocesos. Sus áreas de experiencia profesional comprenden biominería, biotecnología ambiental, bioseparaciones, vigilancia tecnológica y comercialización de tecnología. Tiene una patente de invención concedida en el área de bioabsorción para la deshidratación de solventes.

Yesid VÉLEZ SALAZAR, Químico Farmacéutico de la Universidad de Antioquia, Magister en Biotecnología de la Universidad Pontificia Bolivariana. Docente de Química Orgánica en la Facultad de Ingeniería Química de la UPB.

Leidy RENDÓN CASTRILLÓN. Especialista y candidata a Magister en biotecnología de la Universidad Pontificia Bolivariana. Química farmacéutica de la Universidad de Antioquia. Miembro del Centro de Estudios y de Investigación en Biotecnología CIBIOT. Ha desarrollado proyectos de diseño de bioprocesos y diseño de producto. Sus áreas de experiencia profesional comprenden química farmacéutica, producción de algas, biotecnología ambiental, vigilancia tecnológica. Tiene una solicitud de patente de invención en el área de separaciones.

.