

SÍNTESIS DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS TERMOESPESANTES

T. E. Lara Cenicerros, E. J. Jiménez Regalado *

Centro de Investigación en Química Aplicada. Depto. de Procesos de Polimerización. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140. Saltillo, Coahuila 25100. ejimenez@ciga.mx

Abstract- Un estudio comparativo de propiedades reológicas en estado estacionario de 2 terpolímeros termoasociativos a base de Acrilamida (AM), *N*-Isopropilacrilamida (NIPAM) y un monómero hidrófobo fue realizado en medio acuoso. Los polímeros fueron sintetizados vía polimerización micelar a un N_H de 3. Las mediciones fueron realizadas en soluciones acuosas al 5% en peso de los polímeros. El estudio consistió en mediciones de viscosidad a diferentes temperaturas. El efecto de la adición de un tensoactivo aniónico: el Dodecilsulfato de Sodio (SDS) a 5 diferentes concentraciones molares (3mM, 5mM, 8mM, 10mM y 35mM) también fue realizado en estado estacionario a diferentes temperaturas. El comportamiento reológico dependió fuertemente de la adición de tensoactivo, mostrando que la adición de SDS a una concentración de 5 mM tiene el efecto de incrementar la viscosidad de la solución polimérica acuosa en gran medida en comparación con la solución polimérica sin SDS. Por otra parte a concentraciones de SDS de 35mM se observaron viscosidades inferiores a las del polímero sin SDS. Las mediciones del punto de turbidez por espectrofotometría UV-VIS de las soluciones acuosas indican que los valores de este son desplazados a temperaturas mayores con el incremento de la concentración de SDS.

Introducción

Los polímeros hidrosolubles naturales o sintéticos¹ tienen numerosas aplicaciones como agentes espesantes en el área de pinturas, cosméticos, fluidos petroleros, industria agroalimentaria, etc. Estos polímeros permiten controlar la viscosidad y las propiedades reológicas de diferentes tipos de fluidos (soluciones, emulsiones o suspensiones acuosas).

Los polímeros asociativos están formados por un esqueleto hidrosoluble (en gran exceso) el cual contiene grupos hidrófobos (en pequeña proporción). En solución acuosa, los grupos hidrófobos portados por la cadena macromolecular son susceptibles de asociarse (intra e intermolecularmente), formando un edificio macromolecular de gran talla, lo que da como consecuencia un aumento en la viscosidad de la solución.

Algunos sistemas poliméricos se caracterizan por disminuir su miscibilidad en un determinado disolvente al aumentar la temperatura. Las cadenas coalescen en microdominios que alcanzan dimensiones coloidales, en donde se presenta una separación de fases a nivel macroscópico que involucra un aumento en la viscosidad aparente del sistema polimérico en la región de LCST (*Lower Critical Solution Temperature*). Los polímeros asociativos termoespesantes son polímeros donde el poder espesante aparece por la elevación de la temperatura². La NIPAM (*N*-isopropilacrilamida) es un monómero termosensible cuyo polímero presenta una LCST de 32°C en medio acuoso³.

Por una parte las interacciones entre polímeros asociativos con tensoactivos han sido objeto de extensas investigaciones en los últimos años⁴⁻⁶. Los tensoactivos clásicos de una parte, y los polímeros asociativos de otra, son dos compuestos anfífilos donde las propiedades particulares en solución acuosa resultan de interacciones hidrófobas con la formación de agregados polimoleculares. La combinación de estos dos tipos de compuestos ofrecen posibilidades suplementarias de obtener propiedades particulares en razón de la competición y del equilibrio entre los diferentes tipos de interacciones posibles (polímero-polímero, tensoactivo-tensoactivo y polímero-tensoactivo).

De la misma manera se ha estudiado las interacciones entre PNIPAM-tensoactivo, mostrando que el aumento de la concentración de tensoactivo a soluciones acuosas de PNIPAM aumentan el punto de turbidez del sistema⁷.

Sección Experimental

Reactivos. Dihexilamina, dioctilamina, trietilamina y dodecilsulfato de sodio (SDS) fueron provistos por Fluka. Acrilamida, N-isopropilacrilamida, Ácido 4,4'-azobis(4-cianovalérico) (ACVA), cloruro de aciloilo y acetonitrilo fueron provistos por Aldrich. Todos los reactivos fueron usados sin previa purificación.

Síntesis de los monómeros hidrófobos. Los monómeros hidrófobos dihexilacrilamida (DHAM) y dioctilacrilamida (DOAM) se sintetizaron según el método reportado por Valint *et al.*⁸, mediante una reacción de sustitución nucleofílica sobre grupo carbonilo entre el cloruro de aciloilo y la amina secundaria de la cadena alquílica deseada (en este caso se utilizó dihexilamina y dioctilamina). En este procedimiento se utiliza a la trietilamina como captor del ácido clorhídrico que se produce durante la reacción. Los monómeros fueron caracterizados por ¹H-RMN utilizando como solvente CDCl₃.

Síntesis de Polímeros. Los polímeros fueron sintetizados por polimerización micelar vía radicales libres en una relación monómero/agua de 3/97 en peso y a un N_H=3 (número de grupos hidrófobos por micela, de esta manera se obtuvieron polímeros hidrosolubles con pequeños multibloques hidrófobos repartidos al azar a lo largo del esqueleto hidrosoluble). Para la síntesis se utilizó un reactor de vidrio equipado con chaqueta de calentamiento donde se introducen el SDS y el monómero hidrófobo. En un matraz bola se pesan los monómeros hidrófilos AM y NIPAM disueltos en un 80% del agua total utilizada en la reacción. En otro matraz bola se pesa el iniciador ACVA disuelto en el 20% del agua restante (la concentración de iniciador se fijó en 3.4X10⁻³ mol/L). El sistema de reacción es sometido a un flujo continuo de gas nitrógeno durante 30 min, esto para eliminar el oxígeno presente y asegurar una atmósfera inerte durante el transcurso de la polimerización. Se procede a agregar la solución de monómeros hidrófilos al interior del reactor, se inicia una agitación constante a 350 rpm durante 20 minutos y se comienza a pasar agua termostataada a 50°C para favorecer la ruptura homolítica del iniciador. Durante esta etapa se favorece la formación de micelas de tensoactivo, las cuales disolverán en su interior al monómero hidrófobo. Finalmente se agrega la solución de iniciador (la cual ha sido sometida a un calentamiento previo para disolver totalmente el ACVA). Al término de la adición se inicia el tiempo de polimerización y se disminuye la agitación a 100 rpm. El tiempo total de la polimerización fue fijado en 7 horas. El polímero es recuperado por precipitación en acetonitrilo tres veces con la finalidad de eliminar el tensoactivo y monómero residual. Finalmente el polímero es secado en una estufa de vacío por 24 horas a una temperatura de 40°C.

Mediciones del punto de turbidez (LCST). Para la medición de los puntos de turbidez de las soluciones poliméricas acuosas se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401 de doble haz. La longitud de onda utilizada en las mediciones se fijó en 540 nm. Las mediciones consistieron en un seguimiento del % de Transmitancia (%T) a una temperatura determinada. El rango de temperatura utilizada fue de 20-80°C, tomando mediciones cada 0.5°C. Se tomó como LCST la temperatura a la cual hay una disminución del 50% de transmitancia inicial.

Resonancia Magnética Nuclear de ¹H-RMN. El equipo empleado fue un JEEOL de 300 MHz, el cual emplea como referencia al tetrametilsilano (TMS). Las muestras se prepararon usando solventes deuterados.

Preparación de Soluciones. Se prepararon soluciones poliméricas acuosas al 5% en peso en agua destilada y desionizada. Las muestras fueron agitadas magnéticamente hasta homogeneización total. Para las soluciones en las que se estudió el efecto de la adición de

SDS, se agregó la cantidad de SDS necesaria para tener una concentración de 5mM, 10mM y 35 mM y se complementa con un tiempo de agitación de 2 días para asegurar una completa integración del tensoactivo.

Mediciones Reológicas. Para el estudio reológico se empleó un reómetro UDS 200 de Paar Physica acoplado a un baño de calentamiento Julabo modelo F25. Las geometrías utilizadas fueron cilindros concéntricos y cono plato (50 mm y 2°). Las temperaturas de medición fueron fijadas en 25, 30, 40, 50, 60 y 70 °C, para lo cual se utilizó una cámara para evitar la evaporación de la muestra.

Resultados y Discusión

El estudio abarca a dos polímeros sintetizados los cuales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Polímeros sintetizados

Clave	Polímero	Concentración (% mol)
DHAM1	P(AM-co-NIPAM-co-DHAM)	49.75/49.75/0.5
DOAM1	P(AM-co-NIPAM-co-DOAM)	19.75/79.75/0.5

Mediciones del punto de turbidez (LCST). En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en las determinaciones del punto de turbidez por espectrofotometría UV-Vis de los polímeros sintetizados en soluciones acuosas al 5% en peso. En base a estos resultados se deduce que la presencia del tensoactivo tiene una influencia de desplazar la LCST del sistema polimérico en solución acuosa hacia mayores temperaturas al incrementar la concentración del mismo. En este panorama es factible afirmar que a bajas concentraciones de SDS, las moléculas de tensoactivo empezarán por interactuar con las partes hidrófobas repartidas a lo largo del esqueleto hidrófilo y al mismo tiempo interactuará con cadenas de PNIPAM y en cierto grado, disminuirán la hidrofobicidad del sistema, es decir, aumentarán las interacciones polímero-solvente, y por tanto un aumento en la LCST del sistema es inevitable. Para el caso de DHAM1 a una concentración de SDS de 35mM no se presenta LCST porque la gran cantidad de tensoactivo está impidiendo una separación de fases macroscópica, solamente se puede decir que la PNIPAM está siendo decorada por micelas de SDS y la termoasociación no es alcanzada.

Tabla 2. Puntos de turbidez obtenidos por espectrofotometría UV-VIS

Polímero	LCST [SDS]=0mM	LCST [SDS]=3mM	LCST [SDS]=5mM	LCST [SDS]=8mM	LCST [SDS]=10mM	LCST [SDS]=35mM
DHAM1	43	53.6	66.5	73.4	84.7	No presentó
DOAM1	41.4	44.5	46.1	48.2	49.4	69.2

Estudio reológico en estado estacionario en función de la temperatura. La viscosidad a esfuerzos de corte cero (η_0) se obtuvo por extrapolación de la viscosidad aparente a velocidades de corte cero en el plateau newtoniano. En la Figura 1(a) se presentan los resultados reológicos en estado estacionario para el polímero DHAM1 sin SDS y para las cinco concentraciones estudiadas, se observa que la adición de 3 y 5mM de SDS incrementan considerablemente la viscosidad de la solución, mientras que la adición de

8mM no presenta una variación importante de la viscosidad en el rango de temperaturas estudiadas, asimismo las viscosidades a 10mM son muy comparables a las de 5 mM a 25 y 70°C. Cabe destacar que las viscosidades para 35mM son inferiores incluso a las del polímero sin SDS, esto se puede adjudicar a que la gran cantidad de SDS es suficiente como para solubilizar a los grupos hidrófobos y romper las asociaciones intermoleculares, y por otro lado formar micelas con la PNIPAM y no permitir que haya separación de fases, por ello se observa esta caída importante de la viscosidad sin termoespesamiento. Es importante destacar que la viscosidad a 60°C para 5mM de SDS es incluso superior a la obtenida a temperatura ambiente.

En Figura 1 (b) muestra los resultados reológicos para el polímero DOAM1 donde se observa que para una concentración de SDS de 3 y 5 de 5mM hay un incremento muy considerable de la viscosidad con respecto al polímero sin SDS, y aunque a una [SDS] de 10mM hay una disminución de la η_0 , se observa que se mantiene el valor de viscosidad hasta 40°C. Mientras que a 35mM se observa un comportamiento más estable hasta 70°C, esto se debe a que las viscosidades son muy bajas como para observar una disminución abrupta de la viscosidad.

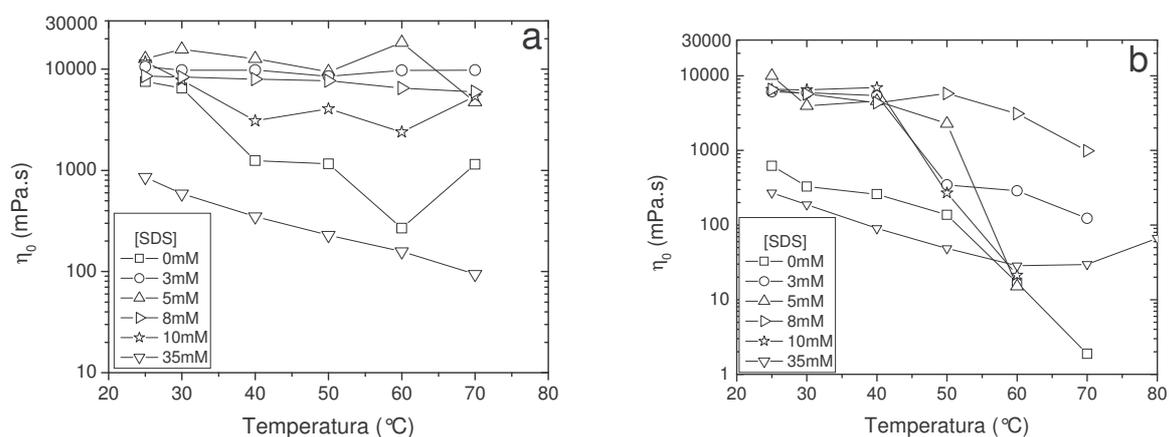


Figura 1. viscosidad (η_0) en función de Temperatura de: a) DHAM1 y b) DOAM1. Soluciones al 5% en peso. Efecto de la adición de SDS.

Conclusiones

Con respecto a los resultados de espectrofotometría UV-Vis se observó que a mayor concentración de SDS se incrementan los valores de LCST, tomando en cuenta esto se puede concluir que a bajas concentraciones de SDS, no existen interacciones fuertes entre PNIPAM-SDS, es decir, se encuentran pocas moléculas de SDS interactuando con la PNIPAM, pero a la vez hay secciones de PNIPAM que comienzan a formar microdominios, por lo que la separación de fases es apreciada a temperaturas más cercanas a la LCST de la PNIPAM. Mientras que a más altas concentraciones de SDS las micelas formadas tanto en la PNIPAM como en los bloques hidrófobos, no permiten que la PNIPAM forme microdominios y se separe en fases, es decir, es solubilizada al igual que los grupos hidrófobos por el SDS. El efecto de la adición de SDS a soluciones acuosas al 5% en peso de los polímeros mostró que a concentraciones de SDS de 5mM las soluciones acuosas presentan valores más elevados de viscosidad comparado con las soluciones sin

SDS. Mientras que a concentraciones de SDS de 35mM la viscosidad se encontró siempre en valores menores en comparación con las muestras sin SDS. Lo cual indica por una parte, que las interacciones hidrófobas formadas principalmente intermoleculares (las cuales provocan el aumento del volumen hidrodinámico de las soluciones, y por ende el incremento de la viscosidad en comparación con un homopolímero sin modificaciones hidrófobas) fueron rotas por la solubilización de los grupos hidrófobos debido a las altas concentraciones de tensoactivo, por otra parte, las fuertes interacciones entre PNIPAM-SDS no permitieron que las cadenas de PNIPAM se separaran en fases, por lo que no se observó un termoespesamiento en el rango de temperaturas analizadas.

Bibliografía

1. J. E. Glass; *Hydrophobic Polymers : Performance with Environmental Acceptability*, in *Advances in Chemistry Series 248; Amer. Chem. Soc.* (1996) Washington, DC.
2. A. Durand; D. Hourdet. *Polymer* 2000, *41*, 545.
3. P. Maroy; D. Hourdet; F. L'Alloret. *Eur. Pat.* 583 814 A1 (1993).
4. E. D. Goddard; K.P. Ananthapadmanabhan. *Interactions on surfactants with polymers and proteins*, CRC Press: Boca Raton, 1993.
5. E. Jiménez-Regalado; J. Selb; F. Candau. *Langmuir* 2000, *16*, 8611.
6. F. M. Winnik; S.T.A. Regismond. *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects* 1996, *1*, 118.
7. J. Eliassaf; *Appl Polym Sci*, 1978, *22*, 873.
8. P.L.Jr. Valint; J. Ogletree; S. Zushma. *Polymer Preprints* 1990, *31*, 67.