

ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE DE HIDROGELES DE PNIPAM MEDIANTE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA Y DIELECTRICA

F. Gómez-Galván¹, T. Lara-Ceniceros¹ and H. Mercado-Uribe²

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.-Unidad Monterrey, PIIT, Apodaca, NL
² Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Monterrey, PIIT, Apodaca, NL
e-mail: flor.gomez@cimav.edu.mx

Resumen

Desde la década pasada, los hidrogeles de PNIPAM Poli (*N*-Isopropilacrilamida) han llamado la atención por sus propiedades ideales para aplicaciones biomédicas. La PNIPAM en solución acuosa presenta una transición de fase conocida como LCST (Lower Critical Solution Temperature) alrededor de los 32 °C, temperatura cercana a la del cuerpo humano. Hasta ahora, uno de los métodos más usados para medir la LCST en hidrogeles de PNIPAM es la espectroscopía óptica. En este trabajo se usa como método complementario la espectroscopía dieléctrica para evaluar la LCST. Se diseñó un dispositivo experimental para medir en forma simultánea propiedades ópticas y dieléctricas, como la transmitancia, permitividad y pérdida dieléctrica, en un intervalo de temperatura de 32 a 36 °C. Se sintetizaron hidrogeles de PNIPAM variando la cantidad de agente entrecruzante. La reacción de polimerización se llevó a cabo a temperatura ambiente mediante un sistema redox en una atmósfera inerte. Se prepararon muestras en solución acuosa del hidrogel a concentraciones de 0.1% en peso. Mediante el uso de ambas técnicas, espectroscopía óptica y dieléctrica, se obtuvo que la LCST se encuentra entre los 34 y 34.5 °C. La espectroscopía dieléctrica nos proporciona información sobre los cambios a nivel molecular que ocurren en el hidrogel en función de la temperatura, en particular durante la LCST, y nos permite comprender más las interacciones agua-polímero que ocurren en este sistema.

1. Introducción

En las últimas décadas numerosos estudios científicos se han enfocado en la síntesis y caracterización de polímeros sensibles a estímulos para aplicaciones biomédicas. En particular los polímeros termosensibles, han sido de gran interés ya que se aprovecha su separación de fase característica (LCST, Lower Critical Solution Temperature) para la liberación controlada de fármacos. Uno de los termopolímeros más estudiados es la poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAM), debido a que presenta una LCST alrededor de 32 °C [1], que es muy cercana a la temperatura corporal humana, lo cual la hace un excelente candidato para aplicaciones biomédicas.

Hasta la fecha existen diversas técnicas para determinar la LCST de microgeles de PNIPAM como la espectrofotometría UV-Vis [2-5], calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) [3, 6] y dispersión dinámica de luz (DLS, Dynamic Light Scattering) [5-9]. Sin embargo, no existe hasta la fecha reporte alguno sobre el uso de la espectroscopía dieléctrica como método alternativo de medición de la LCST, por lo que la pertinencia de este trabajo radica en ello, ya que esta técnica puede proporcionarnos información sobre las interacciones que ocurren entre el agua y el polímero (microgel).

La espectroscopía dieléctrica es una técnica mediante la cual se pueden observar diversos procesos que ocurren en un material en función de la frecuencia, cuando a éste se le aplica un campo eléctrico oscilante. Los parámetros a medir son las componentes real e imaginaria de la permitividad compleja, ϵ^* , dada por $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, donde ϵ' es la permitividad dieléctrica y ϵ'' es la pérdida dieléctrica que se relacionan con el almacenamiento y la disipación de energía, respectivamente.

Existe una relación entre la capacitancia C del material que es colocado entre dos placas paralelas conectadas a un campo eléctrico oscilante y la permitividad dieléctrica, dada por $C = \epsilon' C_0$, donde C_0 es la capacitancia del vacío. Al aplicar el campo eléctrico oscilante se inducen dipolos en el material que se orientan con el campo eléctrico, pero su orientación es un proceso que usualmente no toma lugar instantáneamente, lo cual es descrito por la tangente de la pérdida dieléctrica o factor de disipación dado por la expresión $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

El objetivo de este trabajo es encontrar y estudiar el punto de transición de fase en los microgeles de PNIPAM en función de la temperatura de manera simultánea mediante espectroscopía óptica y dieléctrica.

2. Método experimental

2.1 Síntesis de microgeles termosensibles

Se sintetizaron microgeles de PNIPAM por polimerización en solución acuosa vía radicales libres. Se utilizó un sistema de iniciador redox para llevar a cabo la polimerización a temperatura ambiente (25 °C) variando el agente entrecruzante. La polimerización fue realizada de la siguiente manera: Se disolvieron 0.5 g de NIPAM (0.17 M), 0.5 ml de una solución al 1% wt de persulfato de amonio (APS, primer componente del sistema redox) y N,N' -metilbisacrilamida (MBA) en 24 ml de agua bajo agitación constante, utilizando un flujo de argón para mantener atmósfera inerte. Pasados 15 minutos de agitación se agregó el segundo componente del sistema redox, 0.5 ml de una solución al 1% wt de N, N, N', N' -tetrametiletildiamina (TEMED) e inició el tiempo cero de polimerización. El tiempo total de reacción fue de 5 horas. Se sintetizaron dos tipos de microgeles: uno con 0.2×10^{-3} M de MBA (PNIPAM_G1) y otro con 1×10^{-3} M (PNIPAM_G2). Con los microgeles se prepararon muestras en solución acuosa al 0.1% en peso.

2.2 Caracterización óptica y dieléctrica

Se diseñó un dispositivo experimental para evaluar de manera simultánea propiedades ópticas y dieléctricas de los microgeles sintetizados, en función de la temperatura. Dicho dispositivo consta de un bloque de aluminio dentro del cual está inmerso un capacitor de placas paralelas (portamuestras), para la medición de propiedades dieléctricas. El bloque tiene otro portamuestras diferente que en sus costados tiene dos orificios en los que se insertan dos fibras ópticas, una enfrente de la otra para medir propiedades ópticas. Una de estas fibras es conectada a un espectrómetro Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR, operado por una computadora en un rango de longitud de onda de 200-1050 nm, con una resolución óptica de 0.75 nm FWHM. La otra fibra óptica es situada enfrente de una lámpara de halógeno para medir la transmitancia de la muestra. La permitividad dieléctrica (ϵ') y la

pérdida dieléctrica (ϵ'') de los microgeles fueron medidas usando un medidor LCR modelo 4284A, que opera en un rango de 20 Hz-1 MHz y una precisión de $\pm 0.05\%$ y $\pm 0.0005\%$, respectivamente. Para controlar la temperatura se usa un calentador Thermo Electron, Haake DC10 que bombea agua a través de canales interiores en el bloque de aluminio y mediante un termopar se elige la temperatura deseada. Las mediciones fueron tomadas cada $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y alrededor de la temperatura de transición de fase cada $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un intervalo de $32\text{ a }36\text{ }^{\circ}\text{C}$, midiendo a la vez el espectro óptico, la capacitancia y el factor de disipación. Después de cada incremento de temperatura, se esperaron aproximadamente 15 minutos para que el sistema alcanzara el equilibrio térmico. El tiempo de integración del espectrómetro varió de 4.5 a 5 s. Las mediciones dieléctricas se realizaron a una en un rango de frecuencias de 100 Hz a 1 MHz, y además en tres diferentes frecuencias: 333, 400 y 480 kHz, con un voltaje de oscilación de 1 V.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se presentan los resultados de las propiedades ópticas y dieléctricas que se obtuvieron para la muestra en solución acuosa de PNIPAM_G1, en un intervalo de $33\text{ a }36\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 1a se muestra la transmitancia en función de la temperatura para una longitud de onda de 500.23 nm. Se puede observar que hay una disminución drástica de la transmitancia a los $34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, presentándose turbidez en la muestra, esto indica que está ocurriendo una transición de fase. El tamaño de la barra de error se debe a que en el tiempo en que ocurre la transición de fase suceden cambios que son significativos en la muestra. En la figura 1b se presenta la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia. Justamente en la temperatura de transición de fase las curvas se separan en dos grupos y cada conjunto presenta un punto donde se cruzan dichas curvas. El primer punto de cruce se ubica en 14 kHz para el conjunto donde $T < 34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el segundo en 15 kHz, después de $34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a la cual se observa ópticamente la transición de fase. La figura 1c muestra la pérdida dieléctrica en función de la temperatura, se presentan las curvas para tres frecuencias dadas por 333, 400 y 480 kHz. En los tres casos es notorio un pequeño pico precisamente en la temperatura de transición de fase.

En la figura 2 se muestran los resultados para la muestra en solución acuosa de PNIPAM_G2, en un intervalo de $32\text{ a }36\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 2a se presenta la transmitancia en función de la temperatura con la transición de fase ocurriendo a los $34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 2b se muestra la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia. Nótese que análogamente al caso anterior, las curvas se separan y existen dos puntos de cruce. Para el grupo de curvas por debajo de la LCST dicho punto de cruce se encuentra en 20 kHz, y para el segundo grupo, después de la transición de fase, se recorre la aparición de ese punto a 35 kHz. En la figura 2c se presenta la pérdida dieléctrica en función de la temperatura y se observa de manera similar a la figura 1c un pico en $34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en las tres frecuencias de medición.

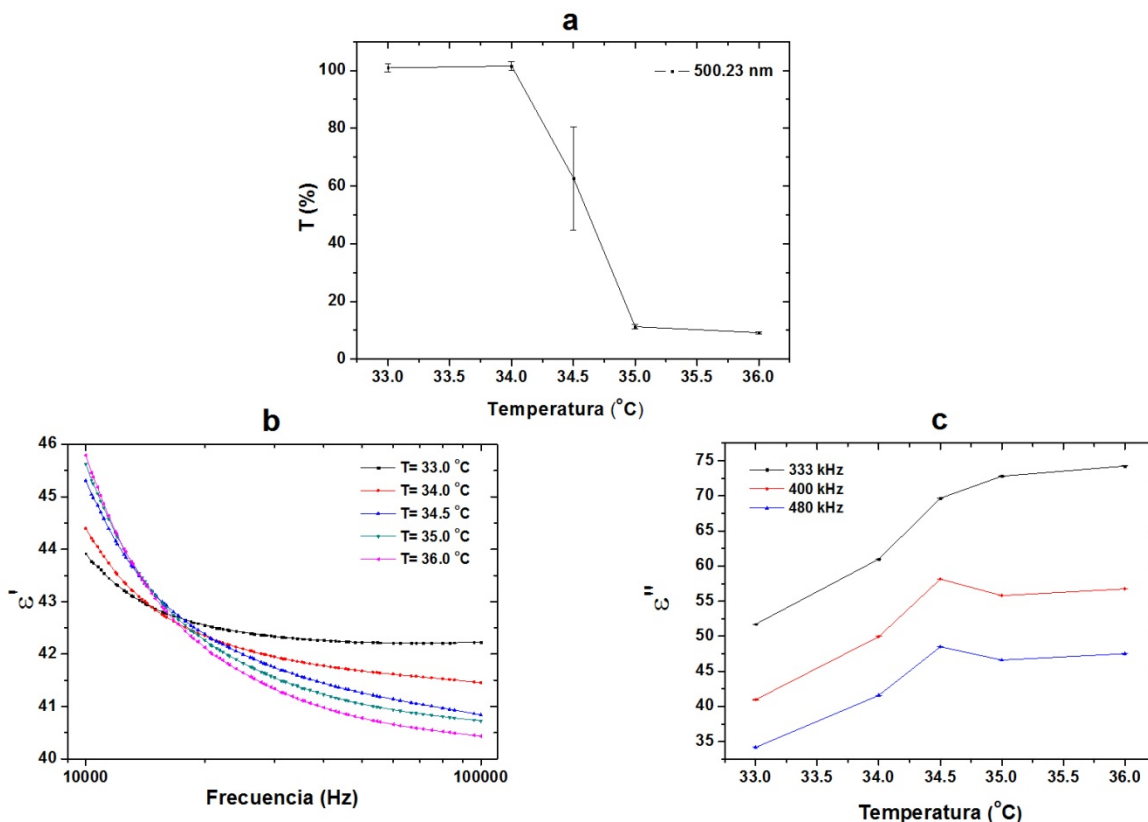


Fig. 1 **a** Transmitancia a una longitud de 500.23 nm , **b** Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para diferente temperaturas, **c** Pérdida dieléctrica para 333, 400 y 480 kHz en función de la temperatura, de la muestra PNIPAM_G1 ($0.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ de MBA).

La transición de fase de estos microgeles no solo es evidente midiendo la transmitancia, sino también a través de la permitividad y la pérdida dieléctrica. Dicha transición refleja cambios que están ocurriendo en las muestras de PNIPAM. La transmitancia disminuye con el aumento de la temperatura debido a que la muestra se va tornando turbia conforme alcanza la temperatura de separación de fases, lo cual ha sido muy bien estudiado por investigaciones previas [2-5]. Físicamente, las cadenas de PNIPAM coalescen y se separan en microdominios que alcanzan dimensiones coloidales, observándose una turbidez en la solución.

Los resultados obtenidos para la permitividad dieléctrica coinciden con lo reportado previamente con agua bidestilada en la ref. [10]. La permitividad aumenta con la temperatura significativamente antes del punto de cruce, después de éste tiende a tomar un valor constante, y la dependencia con la temperatura se invierte. Por otro lado, es interesante que la existencia de una transición de fase en los dos microgeles estudiados pueda ser observada a partir de la evaluación de la permitividad dieléctrica, en la temperatura donde ocurre la LCST las isoterma se agrupan y se cruzan en una frecuencia (a 14 kHz para la muestra PNIPAM_G1 y 20 kHz para la muestra PNIPAM_G2), y después de la temperatura de transición de fase las isoterma se agrupan y se cruzan en otra frecuencia (a 15 kHz para la muestra PNIPAM_G1 y 35 kHz para PNIPAM_G2).

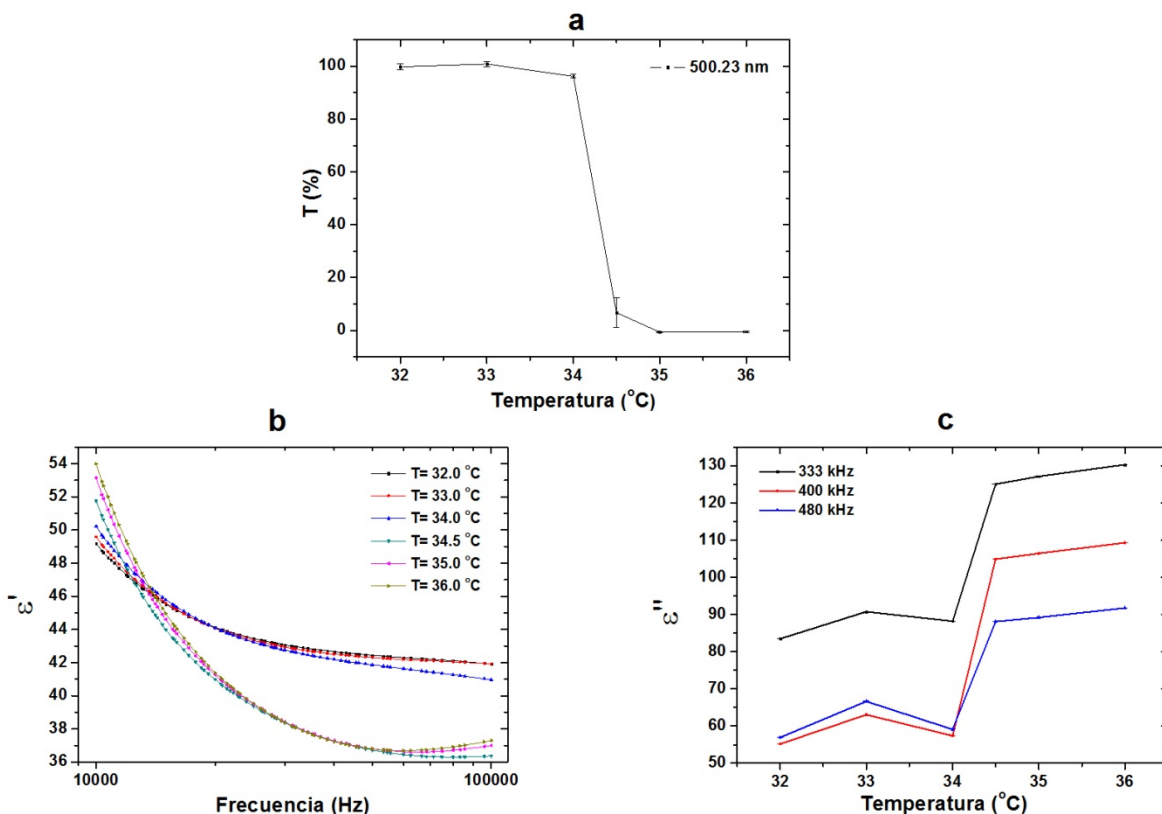


Fig. 2 **a** Transmitancia a una longitud de 500.23 nm, **b** Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para diferente temperaturas, **c** Pérdida dieléctrica para 333, 400 y 480 kHz en función de la temperatura, de la muestra PNIPAM_G2 (1×10^{-3} M de MBA).

Retomando los resultados obtenidos para la permitividad dieléctrica en la región de 10 a 100 kHz, la separación de las curvas en dos grupos y el corrimiento del punto de cruce indican claramente la ocurrencia de la transición de fase, lo cual se puede explicar mediante los cambios a nivel molecular que suceden durante este proceso. El polímero PNIPAM consta de dos partes, una hidrófila (grupo amida) y una hidrófoba (grupo isopropilo). En solución acuosa, el agua se enlaza a los grupos amida través de puentes de hidrógeno y se estructura alrededor de los grupos isopropilo por enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua misma. La transición de fase consiste de dos procesos: rearrreglo de enlaces del agua alrededor de grupos hidrófobos e hidrófilos y la asociación de los grupos hidrófobos en las cadenas de PNIPAM [11, 12]. Con el incremento de la temperatura, la energía térmica rompe enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua que rodean tanto a los grupos hidrófilos como hidrófobos causando que se disocien, siendo los enlaces de estos últimos más débiles. La destrucción parcial de la coraza de agua alrededor de los grupos isopropilo provoca que algunas de las moléculas de agua sean liberadas, y así los grupos isopropilo se unen mediante interacciones de van der Waals entre ellos mismos formando enlaces hidrófobos [12], dando como resultado una transición de fase. Estos cambios a nivel molecular pueden ser observados a través de la permitividad dieléctrica, del punto de cruce hacia la izquierda predomina el fenómeno de migración iónica y hacia la derecha predomina la orientación dipolar [10]. Los resultados parecen indicar que a partir de la temperatura de transición de fase (34.5 °C) el punto de cruce de las isotermas se recorre hacia frecuencias mayores con respecto al conjunto de isotermas menores a 34.5 °C,

implicando que la región donde predomina la migración iónica se amplía. Esto puede deberse a la disociación de las moléculas de agua y por lo tanto, a mayor cantidad de pares iónicos.

4. Conclusiones

En este trabajo se encontró y estudió el punto de transición de fase en microgeles de PNIPAM en función de la temperatura de manera simultánea mediante espectroscopía óptica y dieléctrica. Se implementó un dispositivo con el que se midieron simultáneamente propiedades ópticas y dieléctricas. Se encontró con ambas técnicas que la LCST para los dos microgeles estudiados fue de 34.5 °C. De estos resultados se puede concluir que la transición de fase no solo puede ser estudiada mediante técnicas ópticas, sino también mediante la espectroscopía dieléctrica que aporta información a nivel molecular que no se puede obtener con los métodos ópticos.

Referencias

1. Heskins, M.; Guillet, J. E.; *J Macromol Sci Chem*, **1968**, 2, 1441.
2. Zha, L.; Li, L.; Bao, L.; *J Appl Polymer Sci*, **2007**, 103, 3893.
3. Herrera, A.; Barrera, C.; Zayas, Y.; Rinaldi, C.; *J Colloid Interface Sci*, **2009**, doi:10.1016/j.jcis.2009.10.041.
4. Chen, G.; Hoffman, A.; *Nature*, **1995**, 373, 49.
5. Youhei, K.; Kazuya, Y.; Takao, A.; *J Colloid Interface Sci*, **2009**, 336, 67.
6. Brugger, B.; Richtering, W.; *Langmuir*, **2008**, 24, 7769.
7. Zhang, Y.; Yiang, M.; Zhao, J.; Ren, X.; Chen, D.; Zhang, G.; *Adv Func Mater*, **2005**, 15, 695.
8. Ngai, T.; Auweter, H.; Behrens, H.; *Macromolecules*, **2006**, 39, 8171.
9. Ngai, T.; Behrens, S. H.; Auweter, H.; *Chem Commun*, **2005**, 3, 331.
10. Angulo Sherman, A. A.; Tesis de Maestría, La constante dieléctrica del agua para bajas frecuencias, CINVESTAV, 2010.
11. Zeng, F.; Tong, Z.; *Polymer*, **1997**, 38, 5539.
12. Cho, E. C.; Lee, J.; Cho, K.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 9929.