

PROPIEDADES REOLÓGICAS DE TRES DIFERENTES FAMILIAS DE POLÍMEROS HIDROSOLUBLES PREPARADOS POR POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN

V. González-Coronel^{*1}, E. Jiménez-Regalado²

^{1*} gonzalezcv@posgrado.ciqa.mx ^{1,2} Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Blvd. Enrique Reyna y
Hermosillo 140 Saltillo Coahuila 25100, ² ejimenez@ciqa.mx Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)

Abstract- Se han sintetizado nuevas estructuras poliméricas, del tipo de poliacrilamidas hidrosolubles modificadas hidrófobamente con bajas cantidades de N'-dialquilacrilamida y N-alquilacrilamida. Han sido sintetizadas utilizando dos iniciadores hidrófobos derivados del 4'-azobis(ácido 4-cianopentanóico) (ACVA), uno de los cuales contiene cadenas lineales de 16 átomos de carbono y el otro cadenas disustituidas de 8 átomos de carbono. De tal síntesis resultan poliacrilamidas con grupos hidrófobos tanto al interior de la cadena como a los extremos de la cadena hidrosoluble. Tales estructuras han sido llamadas como "polímeros asociativos combinados", los cuales han sido estudiados y comparados con los polímeros asociativos multiunión (con grupos hidrófobos repartidos a lo largo de la cadena) los cuales fueron preparados con dioctilacrilamida y hexadecilacrilamida; y con los polímeros asociativos telequélcos (con grupos hidrófobos en los extremos de la cadena) preparados con los iniciadores modificados hidrófobamente. Las propiedades viscoelásticas de estos tres diferentes polímeros asociativos fueron investigadas usando experimentos en estado estacionario y oscilatorio. Fue analizado el efecto de la localización, concentración y sustitución de los grupos en la viscosidad de estos polímeros asociativos en solución. Todas las curvas muestran tres regímenes en función de la concentración, dos regímenes dentro del rango semi-diluido: el primero no entrelazado, donde la viscosidad aumenta moderadamente y un segundo régimen entrelazado donde la viscosidad varía de acuerdo a la ley de la potencia. El módulo elástico G_0 , se vio afectado por el grado de modificación. El tiempo de relajación T_R se mantuvo relativamente constante en el intervalo de concentraciones estudiado.

Introducción

La incorporación de pequeños grupos hidrófobos en una cadena macromolecular hidrófila, resulta en sistemas con características reológicas únicas en soluciones acuosas. Arriba de cierta concentración de polímero, las partes hidrófobas se asocian y forman redes tridimensionales transitorias. Una de las características más sobresalientes de tales redes reversibles es su significativo diferente comportamiento viscoelástico comparado con polímeros sin grupos asociados.¹

Los polímeros asociativos pueden ser organizados de acuerdo a: la estructura, es decir, dependiendo de la localización de los grupos hidrófobos y; la naturaleza química del esqueleto hidrosoluble. Según su arquitectura existen dos grandes familias de polímeros asociativos: los telequélcos, en los cuales las modificaciones hidrófobas son localizadas a los extremos de la cadena principal y, los multiuniones, en los cuales las modificaciones hidrófobas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena principal. En este estudio nuestro equipo de trabajo combina las características de los dos tipos de polímeros asociativos.^{2,3}

El poder espesante de los polímeros asociativos depende de manera importante de la concentración del polímero en el medio. Según esta concentración, las interacciones hidrófobas serán únicamente al interior o entre diferentes cadenas. Estas interacciones intramoleculares (interacciones hidrófobas en la misma cadena) e intermoleculares (interacciones hidrófobas con diferentes cadenas) modulan de manera considerable el comportamiento reológico de un polímero modificado respecto a su homólogo no modificado.⁴

Sección Experimental

Síntesis de los iniciadores lineales. Para la síntesis del iniciador lineal (ACVA₁₆) se siguió el procedimiento propuesto por Belzung y col.⁵ El método consiste en funcionalizar un iniciador azoico comercial, el ácido 4,4'-azobis cianovalérico (ACVA), mediante una esterificación y el alcohol correspondiente a la cadena alquílica deseada, en este caso el 1-hexadecanol. Este fue caracterizado por ¹H-RMN utilizando CDCl₃.

Síntesis de los iniciadores disustituídos. El iniciador hidrófobo disustituído (ACVA_{di8}) fue preparado mediante el método propuesto por Kitano y col.⁶ El cual consta de dos etapas de reacción, la primera es la obtención del disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV) a partir de la esterificación del iniciador comercial azoico (ACVA) con la N-hidroxisuccinimida; en la segunda etapa el iniciador ACVA_{di8} se obtiene de la reacción de la dioctilamina y el DSCV. Este fue caracterizado por ¹H-RMN utilizando CDCl₃.

Síntesis de los monómeros hidrófobos. Los monómeros hidrófobos (dioctilacrilamida y hexadecilacrilamida) se sintetizaron según el proceso propuesto por Valint y col.⁷ A partir de la reacción de sustitución nucleofílica sobre el grupo carboxílico del cloruro de acrilóil con la amina correspondiente a la cadena alquílica deseada. Los cuales fueron caracterizados por ¹H-RMN utilizando CDCl₃.

Síntesis de los polímeros asociativos. La polimerización se llevo a cabo vía radicales libres en solución a reflujo, utilizando acetonitrilo anhidro como disolvente. En un reactor equipado con agitación mecánica, se introduce una solución de acrilamida/ acetonitrilo usando una relación de 3:97% en peso. Esta solución se desgasifica durante 30 minutos para sobresaturar el ambiente de N₂, se prosiguió a calentar a una temperatura de 82°C. Cuando la solución de acrilamida alcanza la temperatura deseada, se añade el iniciador azoico en una concentración de 0.002 molar. La reacción de polimerización dura 60 minutos, después de este tiempo se dejo enfriar a temperatura ambiente; el polímero se recupero por filtración, y se lavo con suficiente metanol, posteriormente se seco en una estufa a 50°C a vacío. Los cuales fueron caracterizados por ¹H-RMN utilizando (CD₃)₂SO-D₂O (85-15% peso).

Peso Molecular. El peso molecular promedio en peso (M_w) de los polímeros fue determinado por dispersión de luz, usando formamida como solvente. No fue posible caracterizar estos polímeros por GPC, debido a fenómenos de absorción y agregación, sin embargo la homopoliacrilamida (sin grupos hidrófobos) preparada bajo idénticas condiciones experimentales, tuvo un índice de polidispersidad M_n/M_w de 2.5 determinado por GPC. Hemos asumido que dicha polidispersidad debe ser la misma para los polímeros asociativos.

Bajo estas consideraciones el número de grupos hidrófobos por macromolécula 'S' fue calculado a partir de:

$$S = (M_w/2.5m)[H]$$

donde M_w es el peso molecular promedio en peso, m es el peso molecular de la unidad monomérica (para la acrilamida $m = 71$), y $[H]$ es el contenido de monómero hidrófobo final en el polímero (ver tabla 1).

Preparación de soluciones. Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones (0.01 a 15% en peso), disolviendo directamente el polímero en agua destilada desionizada, cada solución se agito hasta homogeneización.

Mediciones Reológicas. Las mediciones reológicas fueron realizadas en un reómetro Paar Physica UDS200 equipado con geometrías: doble gap, cilindros concéntricos y cono-plato (diámetro de 50mm y ángulo de 2°), según la viscosidad, la temperatura de medición fue de 25°C.

En la tabla 1 se muestran los parámetros de los valores obtenidos. El nombre de las muestras corresponde a monómero hidrófilo, monómero hidrófobo, e iniciador hidrófilo, por ejemplo, el nombre PAM-co-HDAM/ACVA₁₆, se refiere a poli(acrilamida-co-hexadecilacrilamida) obtenido usando un iniciador modificado hidrófobamente con una cadena de 16 átomos de carbono.

Tabla 1. Características de los polímeros

Polímero	Conversión (%)	[H](%mol)	M _w	S
PAM	98		185000	
PAM/ACVA _{di8}	80		138500	
PAM/ACVA ₁₆	96		180000	
PAM-co-DOAM	80	0.97	160000	9
PAM-co-HDAM	93	0.88		
PAM-co-DOAM/ACVA _{di8}	98	0.87		
PAM-co-HDAM/ACVA ₁₆	91	0.91	252800	13

Resultados y Discusión

Propiedades Viscoelásticas lineales

Viscosidad a esfuerzos de corte cero. Esta fue determinada por extrapolación a velocidades de corte cero, en los experimentos en régimen estacionario.

Para analizar los resultados es necesario indicar las principales propiedades del comportamiento reológico de polímeros no modificados, para los cuales, se distinguen cuatro regímenes que dependen de la concentración:

- Régimen diluido. $C < C^*$ donde C es la concentración y C^* es la concentración crítica de recubrimiento y se determina como el punto en el cual la viscosidad muestra un repentino cambio en la pendiente. En este régimen la viscosidad a esfuerzos de corte cero de la solución es del orden del disolvente.
- Régimen semi-diluido no entrelazado. $C^* < C < C_e$, donde C_e representa la concentración a la cual los entrelazamientos se vuelven elásticamente efectivos y se determina como el punto donde la extrapolación de la viscosidad en el régimen diluido cruza la extrapolación de la viscosidad en el régimen semidiluido entrelazado. En este régimen, la viscosidad de la solución es controlada por la dinámica de Rouse y la viscosidad se incrementa moderadamente.
- Régimen semi-diluido entrelazado. $C_e < C < C^{**}$. En este régimen, las propiedades de viscosidad son descritas por el modelo de reptación y la viscosidad es proporcional a C^4 .
- Régimen concentrado. Este inicia arriba de C^{**} , donde el modelo de reptación continua, pero el comportamiento de la viscosidad se vuelve diferente.

La variación de viscosidad como función de la concentración para la familia de polímeros (multiunión, telequérico y combinado) disustituidos con cadena alquílica de 8 carbonos se presenta en la figura 1 (a). El régimen diluido se extiende hasta el punto C_η el cual está definido como la concentración donde la viscosidad sobrepasa la del homopolímero en C_η , la concentración del polímero es tal que las interacciones intermoleculares empiezan a ser efectivas, la cual ocurre para el copolímero PAM-co-DOAM en 0.3% en peso, para el PAM/ACVA_{di8}, el valor de $C_{\eta(ACVA_{di8})}$ se encuentra en ~0.6% en peso y $C_{\eta(di8DOAM)} \sim 0.1\%$ en peso.

Aumentado la concentración encontraremos en el régimen semi-diluido no entrelazado y en el régimen semi-diluido entrelazado, la C_T (el cual aplicara para un copolímero asociativo y es definido de la misma manera que C_e) que en el caso del copolímero con dioctilacrilamida es aproximadamente la misma que para el homopolímero $C_{e(PAM)} \approx C_{T(DOAM)} \approx 4.5\%$ en peso, y es el mismo valor para el polímero PAM/ACVA_{di8}, y $C_{T(di8DOAM)} \sim 6\%$ en peso.

La figura 1(b) representa la variación de la viscosidad como función de la concentración para una familia de polímeros (multiunión, telequérico y combinados) modificados con cadenas lineales de 16 carbonos. El régimen diluido se desplaza a 2% para el PAM-co-HDAM ($C_{\eta(HDAM)}$), el valor de $C_{\eta(ACVA_{16})}$ se ubica en ~0.4% en peso y $C_{\eta(16HDAM)} \sim 0.7\%$ en peso para el polímero

combinado. El valor de $C_{T(HDAM)}$ se observa en $\sim 8\%$, $C_{T(ACVA16)}$ $\sim 6\%$ y $C_{T(16HDAM)}$ $\sim 7\%$ en peso, donde este valor es menor al del polímero telequérico $C_{T(ACVA16)}$ y el homopolímero $C_e(PAM)$ y mayor al del multiunión $C_{T(HDAM)}$.

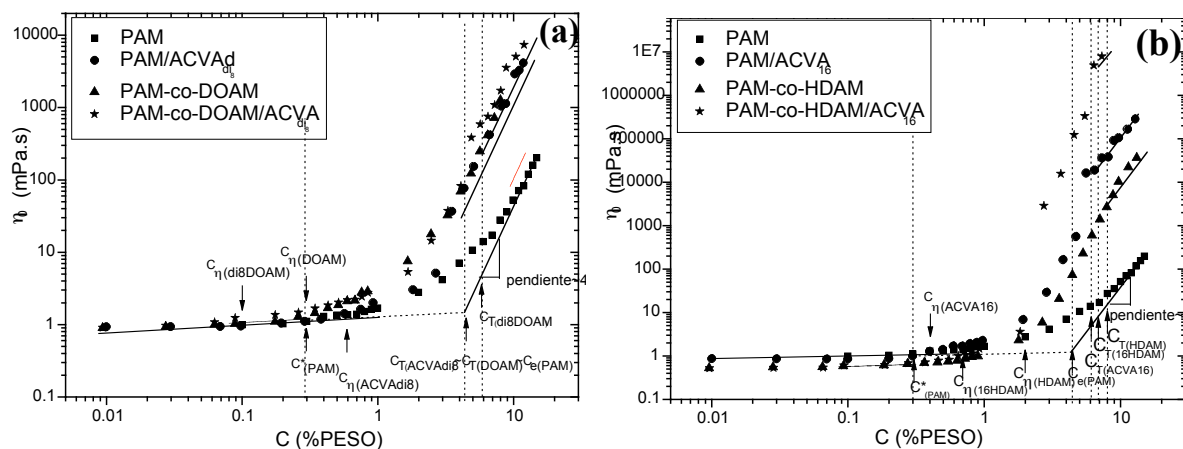


Figura 1. Variación de la viscosidad en función de la concentración para la familia de polímeros modificados con cadenas: (a) disustituidas con 8 átomos de carbono y (b) lineales de 16 átomos de carbono

Al analizar el efecto de la localización de los grupos hidrófobos en las cadenas poliméricas en la figura 1, observamos que en la familia de polímeros modificados con cadenas disustituidos con 8 átomos de carbono no es tan marcado este efecto, sin embargo en la familia con cadenas lineales de 16 átomos de carbono, se aprecia claramente como el polímero multiunión es menos viscoso que el telequérico, y como el polímero combinado resulto tener mayor viscosidad que los anteriores. Además podemos analizar el efecto de la sustitución de los grupos hidrófobos, observando que tanto para los grupos localizados en el extremo como en el interior de la cadena, los polímeros con grupos con cadenas lineales presentan mayor viscosidad que los que tienen grupos disustituidos.

Estudio reológico en Régimen Oscilatorio

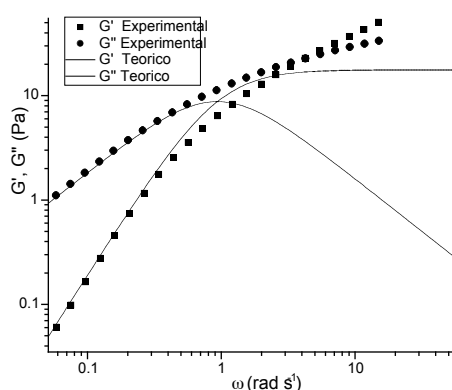


Figura 2. Representación de los módulos de pérdida (G'') y conservación (G') en función de la frecuencia para la una solución de $ACVA_{16}$ -PAM (al 3% en peso)

La figura 2 muestra la variación de los módulos de conservación (G') y pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω) para una solución de $PAM/ACVA_{16}$ al 3% en peso. Se observa que a bajas frecuencias las curvas de G' y G'' se ajustan al modelo de Maxwell, además estas se cruzan una con otra en un punto denominado ω_{cruce} , así pues el inverso de este valor es habitualmente tomado como el tiempo de relajación característico del sistema. Avanzando en los valores de

frecuencia las curvas de G' y G'' (experimentales) empiezan a alejarse de las curvas teóricas. El comportamiento de esta solución fue en general el mismo para todos los polímeros de cadenas de 16 carbonos. A partir de los datos en el intervalo de baja frecuencia, se determinó el tiempo de relajación T_R , y el módulo plateau G_0 , con las siguientes ecuaciones:

$$T_R = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\omega} \frac{G'}{G''} \right) \quad \eta_0 = G_0 T_R$$

En la figura 3 (a). Se supone a T_R como el tiempo en que dos grupos hidrófobos interactúan y se mantienen unidos; en todos los casos, el tiempo de relajación tiende a permanecer constante. La figura 3(b) muestra la variación de G_0 en función de la concentración de polímero asociativo, G_0 puede ser considerado como la cantidad de enlaces entre grupos hidrófobos presentes en el medio a un tiempo dado. Se puede observar como G_0 aumenta con la concentración en todos los casos, y como la pendiente es mayor para el polímero combinado, que para el multiunión y telequérico.

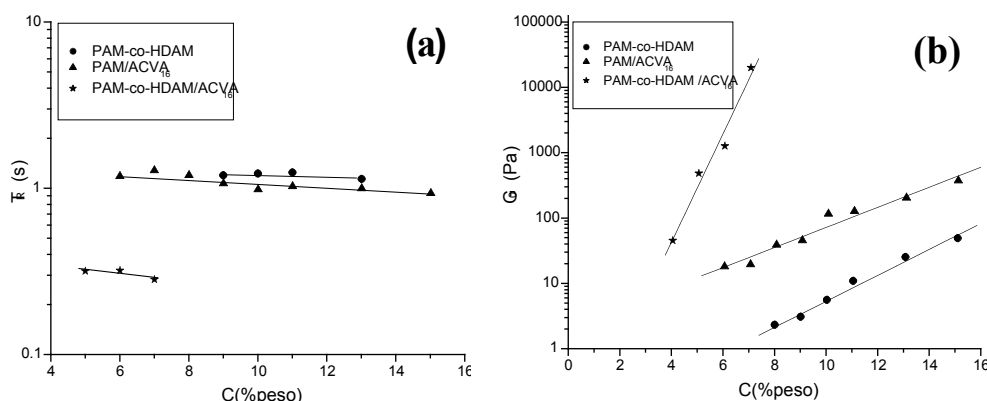


Figura 3. (a) Variación del tiempo de relajación T_R en función de la concentración de polímero, (b) Variación de G_0 en función de la concentración de polímero.

Conclusiones

Todos los polímeros estudiados presentaron tres regímenes en función de la concentración, donde el intervalo para cada régimen se desplazo según la modificación hidrófoba de cada polímero. Se comprobó el efecto sinérgico de los grupos hidrófobos al interior y en los extremos de la cadena. Se advirtió como las modificaciones hidrófobas lineales (monómeros y/o iniciadores) aumentaban más la viscosidad que sus homólogos disustituidos. Los tiempos de relajación mostraban cierta tendencia a disminuir con la concentración, sin embargo, debido a que esta variación es muy pequeña, se podría asumir que se mantuvieron constantes. Los módulos elásticos se vieron fuertemente afectados por el grado de modificación, aumentando con la concentración, de esta manera, los polímeros combinados presentaban una mayor pendiente que los multiuniones y telequéricos.

Referencias

1. E.J. Regalado, J.S., F. Candau, *Macromolecules*, 1999, 32, 8580.
2. E.J. Jiménez-Regalado, G. Cadenas-Pliego, M. Pérez-Álvarez, Y. Hernández-Valdez, *Polymer* 2004, 45, 1993.
3. E.J. Jiménez-Regalado, G. Cadenas-Pliego, M. Pérez-Álvarez, Y. Hernández-Valdez, *Macromol. Res.*, 2004, 12, 451.
4. E. Volpert, J.S., F. Candau, *Macromolecules*, 1996, 29, 1452.
5. Belzung, B., Lequeux F., Vermant J., Mewis J., *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 224, 179.
6. Kitano H., A.Y., Ise N., *Macromolecules*, 1991, 24, 42.
7. Valint P.L.Jr., B.J., Ogletree J., Zushma S., Pace S.J., *Polym. Prepr.*, 1990, 31, 67.