

Propiedades mecánicas de hidrogeles de poli(N-sopropilacrilamida-Co-ácido itacónico)

N.E. Valderruten*, J.R. Quintana* e I. Katime*

Resumen Los hidrogeles de N-isopropilacrilamida (NIPA) son matrices orgánicas termosensibles que sufren una transición de fase en volumen en agua a su temperatura crítica consoluta inferior (LCST), que está alrededor de 34 °C. En este trabajo presentamos la polimerización de NIPA utilizando como entrecruzante N,N'-metilénbisacrilamida (BIS). Los hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) y poli(N-isopropilacrilamida-co-ácido itacónico) se obtuvieron hinchando hasta el equilibrio los xerogeles resultantes. Se evaluaron los efectos de la composición de comonómeros y la concentración de agente entrecruzante sobre el comportamiento de hinchamiento y las propiedades mecánicas de estos hidrogeles a 22 y 37 °C. Las medidas mecánicas se hicieron en un DMTA. El módulo de almacenamiento a 22 °C presentó valores comprendidos entre 9,08 y 5,08 KPa. A una concentración constante de BIS, un incremento en la temperatura de 22 a 37 °C ocasionó un aumento del módulo de almacenamiento y de la densidad de entrecruzamiento, mientras que el parámetro de interacción hidrogel/agua, χ , disminuyó.

Palabras clave N-isopropilacrilamida. Ácido itacónico. Hidrogel. Densidad de entrecruzamiento. Módulo de almacenamiento. Contenido de agua en el equilibrio.

Mechanical properties of poly(N-isopropylacrylamide-Co-itaconic acid) hydrogels

Abstract It is well known that polymers of N-isopropylacrylamide (NIPA) show lower critical solution temperature (LCST) behavior in water and its gels have a volume phase transition at about 34 °C in water. In this study, we reported the polymerization of NIPA in the presence of N,N'-methylenebisacrylamide (BIS). Poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels were obtained by swelling the resultant solid xerogels to equilibrium in water. The effects of monomer composition and concentration of added cross-linking agent on the swelling behavior and mechanical properties of these hydrogels at 22 and 37 °C were investigated, the latter involving measurements of shear in a DMTA system. The storage moduli at 22 °C lay within the range 9.08-5.08 KPa. At a fixed BIS concentration, an increase from 22 to 37 °C resulted in an increase in the shear moduli and the effective crosslinking density (ν_e) and a decrease in the interaction parameter hydrogel/water, χ .

Keywords N-isopropylacrylamide. Itaconic acid. Hydrogel. Crosslinking density. Storage moduli. Equilibrium water content.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles, además de ser geles que contienen agua, son polímeros con unas características particulares: son insolubles en agua, blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio físico-químico de hinchamiento. Estas características son conse-

cuencia de diversos factores: a) su carácter hidrófilo es debido a la presencia de grupos solubles en agua (-OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H); b) la insolubilidad tiene su origen en la existencia de una malla o red tridimensional; c) el tacto suave y consistencia elástica están determinadas por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento; y d) como resultado del balance entre las fuerzas dispersantes que actúan

(*) Grupo de Nuevos Materiales. Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Campus de Leioa. Universidad del País Vasco. Apartado 644, 48080 Bilbao (España).

sobre las cadenas hidratadas y las fuerzas cohesivas que no evitan la entrada de agua en la red, se conserva la forma en presencia de agua.

Se conocen varios hidrogeles que contienen grupos ionizables que sufren un cambio de volumen discontinuo al cambiar la temperatura, la composición del disolvente, el pH ó la composición iónica^[1]. Se han reportado tres tipos de transiciones de fase dependiendo de la temperatura. El primero es el tipo termohinchable ó de expansión con la temperatura; el segundo es el tipo termoencogible ó colapso con la temperatura y el tercero es el tipo convexo, una mezcla de los dos anteriores. El tipo de transición depende de la afinidad del monómero por el agua, pero también es importante considerar la estructura de las unidades monoméricas en el gel. Los hidrogeles termohinchables principalmente contienen monómeros hidrofílicos tales como: acrilamida, ácido acrílico y ácido metacrílico. Por otro lado, los principales ejemplos de hidrogeles termoencogibles están compuestos de monómeros como N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y NIPA, cuyos sustituyentes hidrófobos hacen menos hidrófilos a los hidrogeles.

Los hidrogeles de poli(NIPA) son un ejemplo típico de polímeros sensibles a la temperatura, se hinchan a temperaturas por debajo de su temperatura de solución crítica más baja (LCST), que esta alrededor de 31 - 34 °C, y se colapsan por encima de ella. La copolimerización con un comonómero hace variar las propiedades de hinchamiento y la resistencia mecánica de los hidrogeles de poli(NIPA), en este sentido se ha trabajado introduciendo monómeros parcialmente fluorados^[2-4].

En esta comunicación se describe la síntesis y propiedades de una serie de hidrogeles basados en la N-isopropil-acrilamida (NIPA). En este caso los hidrogeles fueron modificados hidrófilamente con un comonómero ácido como es el ácido itacónico (AI). Se determinaron las propiedades de hinchamiento y mecánicas por debajo y por encima de la LCST y se estudió la influencia de la naturaleza química del comonómero y el contenido tanto de comonómero como de agente entrecruzante, en el comportamiento de los hidrogeles.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de los hidrogeles

Los hidrogeles se prepararon por copolimerización radical en metanol, utilizando V50 como iniciador en una concentración de 1,0 % con respecto a la

cantidad total de monómeros. En todos los casos la proporción de monómero total/metanol ha sido 25/75 (w/w). Sobre esa composición se varió la proporción de ácido itacónico entre 0 y 20 %. La cantidad de agente entrecruzante (MBAAm) fue de 1,5 % para una serie de hidrogeles y de 2,0 % para la segunda. La temperatura de polimerización seleccionada fue de 40 °C y el tiempo de reacción de 24 horas aproximadamente. La mezcla de reacción se desgasificó burbujeando nitrógeno y sometiendo al ultrasonido, esto evita la presencia de burbujas en el producto final que malograrían las propiedades mecánicas. El hidrogel se lavó en metanol, para así retirar cualquier componente de la mezcla de reacción que no haya reaccionado. Se cortaron en discos y se dejaron secar durante una semana a temperatura ambiente y más tarde en la estufa a 50 °C. Posteriormente, se repitió el proceso con agua. Las pastillas secas se limaron hasta alcanzar un espesor de aproximadamente 1,0 mm para obtener superficies lisas y uniformes.

2.2. Estudios de hinchamiento

Los estudios de hinchamiento dinámico se llevaron a cabo introduciendo el xerogel, previamente pesado, en un baño con agua destilada y desionizada a la temperatura deseada: 22 ó 37 °C. El control sobre el proceso de hinchamiento de los hidrogeles de NIPA/AI se hizo siguiendo el incremento de peso de las pastillas en función del tiempo. A distintos tiempos, las pastillas se extraían del baño, se secaban ligeramente con papel de filtro y se pesaban en una balanza Mettler AE 200 ($\pm 1 \times 10^{-4}$ g), repitiendo el proceso hasta que no se observaba variación en el peso. El grado de hinchamiento a diferentes tiempos viene definido por la siguiente expresión^[5]:

$$W = \frac{m - m_0}{m} \quad (1)$$

donde m y m_0 son los pesos del hidrogel y del xerogel, respectivamente.

El tiempo que tardaron los distintos hidrogeles en alcanzar el contenido de agua en el equilibrio, W_∞ , depende de su composición y de la temperatura. Los experimentos se realizaron por triplicado para cada uno de los hidrogeles de las dos series de polímeros estudiados (con 1,5 y 2,0 % de MBAAm).

2.3. Ensayos mecánicos

Las pruebas mecánicas se llevaron a cabo en un DMTA modelo Mark II de Polymer Laboratories. Las muestras se hincharon en agua destilada, a la temperatura de medida, hasta alcanzar el equilibrio. Las mediciones se hicieron a temperatura constante (22 y 37 °C), variando la frecuencia entre 0,1 y 5,0 Hz. La geometría de las muestras era de disco y se emplearon platos paralelos de superficie rugosa, para evitar que los hidrogeles se deslizaran durante el ensayo.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

A partir del valor del módulo de compresión, G , se puede determinar la densidad de entrecruzamiento del hidrogel mediante la siguiente ecuación:

$$G = RTv_e\phi_2^{1/3} \quad (2)$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, n_e la densidad de entrecruzamiento y ϕ_2 la fracción en volumen de polímero en el hidrogel. En este caso determinamos el valor de G a partir de pruebas de torsión en el DMTA, teniendo en cuenta la aproximación de Lehsaini^[6].

$$E/3 = G_N = \text{Módulo de Plateau} \quad (3)$$

donde G_N se puede definir como el módulo de almacenamiento dinámico (G') a la frecuencia correspondiente al mínimo módulo de pérdida dinámico (G''). La zona Plateau corresponde a un rango de frecuencia intermedio donde G' y G'' son independientes de la frecuencia.

Con base en la ecuación (3) asumimos que $G_N = G' = G$ ya que en los resultados experimentales obtenidos (Fig. 1) no se observa una gran variación al cambiar la frecuencia^[4]. Por tanto, se usan los valores de G' para determinar la densidad de entrecruzamiento, n_e , el parámetro de interacción polímero/disolvente, c , y la masa molar entre entrecruzamientos, Mc .

La tabla I muestra la variación del módulo de almacenamiento, G' , en función de la composición del hidrogel y la temperatura de medida. En ella se aprecia claramente que G' disminuye a medida que aumenta el contenido de comonomero hidrófilo en el hidrogel. Esta tendencia es coherente con los datos de hinchamiento (W_c) obtenidos.

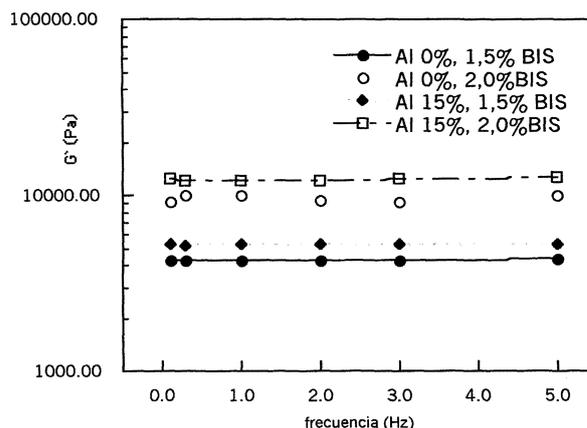


Figura 1. Módulo de almacenamiento G' de los hidrogeles con 0 y 15 % de Al en función de la frecuencia y del porcentaje de agente entrecruzante.

Figure 1. Storage modulus G' of the hydrogels with 0 and 15 % of Al as a function of frequency and crosslinking concentration.

dos, ya que el ácido itacónico es un monómero más hidrófilo que hace aumentar la entrada de agua en la red lo que conduce a un polímero más blando y, por tanto, con un menor valor del módulo de almacenamiento. Por otro lado, a una misma temperatura, al incrementar el porcentaje de entrecruzante a 2,0 %, el módulo de almacenamiento también aumenta.

Cabe resaltar también que a 37 °C los hidrogeles con menor proporción de ácido itacónico experimentan un fuerte incremento en el valor de G' , debido posiblemente a que esta temperatura está por encima de la LCST del poli(NIPA), de modo que los hidrogeles colapsan: expulsan cierta cantidad de agua y se disminuyen su volumen, haciéndose más rígidos. Este comportamiento se hace menos notorio en hidrogeles con mayores porcentajes de comonomero hidrófilo, puesto que la presencia del ácido itacónico desplaza la LCST del hidrogel a temperaturas mayores.

Como era de esperar la densidad de entrecruzamiento, n_e , aumenta al incrementar el porcentaje de agente entrecruzante en el hidrogel, pero al aumentar la temperatura se observa una variación en los valores de n_e que se va haciendo menor a medida que aumenta la proporción del comonomero hidrófilo en el hidrogel.

En la tabla II se presentan los valores de c y de Mc , que es la masa molar entre entrecruzamientos, para todas las composiciones a las dos temperaturas. Si analizamos el parámetro de interacción polímero-disolvente, χ , encontramos que el agua es

Tabla I. Módulos de almacenamiento, G' , densidades de entrecruzamiento, v_e , y contenidos de agua en el equilibrio, W_{∞} , de todos los hidrogeles preparados*Table I. Storage modulus, G' , crosslinking densities, v_e , and equilibrium water contents, W_{∞} , of all hydrogels prepared*

Temp.	% AI	$G'=G_N=G$ (Pa)	$v_e \times 10^3$ (mol/L)	W_{∞} (%)	$G'=G_N=G$ (Pa)	$v_e \times 10^3$ (mol/L)	W_{∞} (%)
1,5 % BIS				2,0 % BIS			
22 °C	0	9.080	7,62	91,86	13.700	10,29	89,94
	5	7.793	7,14	96,42	13.100	10,18	93,32
	10	5.411	5,78	96,66	11.080	8,93	94,80
	15	5.181	5,62	98,00	9.917	8,32	95,66
	20	5.078	5,57	98,17	8.740	8,01	97,58
37 °C	0	24.524	12,5	21,46	31.974	14,43	20,83
	5	17.358	10,7	68,33	20.049	10,66	57,16
	10	10.685	7,98	88,67	15.136	9,48	87,37
	15	5.486	5,62	95,65	10.614	8,24	94,77
	20	5.832	6,12	97,64	10.373	8,21	97,11

Tabla II. Parámetros calculados a partir del módulo de compresión*Table II. Different parameters calculated from storage modulus*

Temp.	% AI	χ	M_c (kg/mol)	χ	M_c (kg/mol)
1,5 % BIS			2,0 % BIS		
22 °C	0	0,537	120	0,557	95
	5	0,525	129	0,550	101
	10	0,508	174	0,543	105
	15	0,505	179	0,537	114
	20	0,504	182	0,524	123
37 °C	0	0,721	73,2	0,926	62
	5	0,603	86,1	0,684	83
	10	0,553	143,1	0,596	102
	15	0,506	181,1	0,542	110
	20	0,503	171,2	0,538	124

un disolvente termodinámicamente pobre para los polímeros a medida que aumenta la temperatura, puesto que presenta valores mayores que 0,5. Sin embargo, a medida que incrementamos el porcentaje de AI en el hidrogel los valores de χ , se hacen más cercanos a dicho valor. La masa molar entre entrecruzamientos aumenta a medida que lo hace el porcentaje de ácido itacónico en el hidrogel lo que es razonable si se tiene en cuenta que esta magnitud es inversamente proporcional a v_e (a mayor número de nudos en la red menor será la masa que hay entre ellos).

4. CONCLUSIONES

Se han sintetizado hidrogeles hidrofílicamente modificados a partir de la N-isopropilacrilamida copolimerizada con ácido itacónico, encontrándose que el comonomero afecta notablemente las propiedades del hidrogel. Al variar el porcentaje de ácido itacónico en el hidrogel, el comportamiento de hinchamiento y las propiedades mecánicas se ven bastante afectadas: a mayor contenido de AI en el hidrogel mayor es el hinchamiento, pero el módulo de almacenamiento se hace menor.

El carácter hidrófilo del ácido itacónico implica una mayor afinidad por el agua y un mayor hinchamiento, pero al mismo tiempo una disminución de la resistencia mecánica de los hidrogeles.

Por otro lado, un incremento en la temperatura de medición también afecta la respuesta de los hidrogeles a los parámetros de interés: comportamiento de hinchamiento y propiedades mecánicas. A 37 °C se observa una disminución en W_{∞} y un aumento de G' , para los hidrogeles con mayor porcentaje de NIPA. Esto claramente es debido a la termoreversibilidad del poli(NIPA) que al parecer se desplaza a temperaturas mayores al introducir el comonomero hidrófilo y más aún al incrementar su proporción en el hidrogel.

Por último, se produce una disminución tanto del módulo de almacenamiento como de la densidad de entrecruzamiento efectiva, v_e , al incrementar la cantidad de AI en el hidrogel y un incremento de ambos parámetros al aumentar la temperatura. La masa molar entre entrecruzamientos, M_c , aumenta conforme incrementa el porcentaje de AI ya que es inversamente proporcional a v_e , y disminuye al elevar la temperatura de hinchamiento de los hidrogeles.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CICYT (MAT98-0574-CO2-01), al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad del País Vasco, al Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco y al CYTED (Programa de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo) por su ayuda financiera. N. E. V. agradece a COLCIENCIAS por su beca.

REFERENCIAS

- [1] T. TANAKA, *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978) 820.
- [2] C.S. WANG y R.W. YANG, *J. Applied. Polym. Sci.* 66 (1997) 609.
- [3] M. LI, M. JIANG, Y.X. ZHANG y Q. FANG, *Macromolecules* 30 (1997) 470.
- [4] T.L. LOWE, M. BENHADDOU y H. TENHU, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 51-57.
- [5] J.R. QUINTANA, N.E. VALDERRUTEN e I. KATIME, *Langmuir* 15 (1999) 4728-4730.
- [6] N. LEHSAINI, G. WEILL y J. FRANÇOIS, *J. Macromol. Symp.* 93 (1995) 163-178.