Regresa al Indice

CINETICA DE HINCHAMIENTO Y PROPIEDADES MECANICAS DE HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA-co-METACRILATO DE METILO)

L. A. Pérez Carrillo, J. Arellano, M. Rabelero, J. H. Pérez López, S. M. Nuño Donlucas. E. Mendizábal y J.E. Puig
Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara,
Blvd.. Marcelino García Barragán #1451, 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son cadenas poliméricas hidrófilas entrecruzadas que absorben grandes cantidades de agua sin perder su forma (1). La habilidad de los hidrogeles para hincharse con agua se debe a los grupos hidrófilos incluidos en las cadenas poliméricas, mientras que su resistencia a la disolución se debe a los entrecruzamientos físicos o químicos entre las cadenas poliméricas (1).

Para varias aplicaciones, los hidrogeles con una gran capacidad de hinchamiento y favorables propiedades mecánicas en el estado de hinchamiento son de especial interés (2). Las propiedades físicas de los hidrogeles, así como su transparencia y permeabilidad al oxígeno, pueden ser modificadas funcionalizando el monómero hidrofilico, modificando la concentración y el tipo de agente entrencruzante, variando el método de preparación y/o polimerizando monómeros hidrófilos con monómeros hidrófobos (3,4).

En este trabajo se presenta la cinética de hinchamiento y los módulos de Young de hidrogeles de poli(acrilamida-co-metacrilato de metilo) (PAM-co-MMA) sintetizados por un proceso de polimerización en microemulsión de un solo paso. Se comparan las propiedades de estos hidrogeles con hidrogeles nanoestructurados preparados con una matriz de poliacrilamida (PAM) y partículas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (sintetizados mediante un proceso de polimerización en microemulsión de dos pasos) (5). Los hidrogeles preparados por ambos procedimientos tienen similares composiciones.

EXPERIMENTACIÓN

Preparación de los hidrogeles. Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo a partir de microemulsiones preparadas en tubos de ensayo de 20 mL a 60°C. La concentración total de monómeros se mantuvo en 10 % en peso y se varió el cociente en peso de MMA/AM (Tabla 1). La reacción se inició con 1% en peso de persulfato de potasio (con respecto al MMA) y 1% en peso de NMBA (con respecto a la AM) y 1% en peso de ALMA (con respecto al MMA) como agentes entrecruzantes.

Tabla 1. Formulaciones en % peso de las microemulsiones para preparar hidrogeles nanoestructurados de Poli(AM/MMA), donde la concentración total de monómeros se mantuvo constante y se varió el cociente en peso de MMA/AM.

% MMA	% AM	% AOT	% H_2O
2.2	7.8	1.0	89
3.3	6.7	1.0	89
5.0	5.0	1.0	89

Regresa al Indice

Cinéticas de hinchamiento. Terminada la reacción se rompe cada tubo de ensayo y el hidrogel se lava con agua bidestilada y se corta en forma de discos, los cuales fueron secados en una estufa al vacío a 40 °C durante 7 días. Los xerogeles (en forma de disco) fueron pesados y sumergidos en agua bidestilada a 25°C. A ciertos tiempos, los discos fueron removidos del agua y secados superficialmente con un papel absorbente y pesados en una balanza analítica Ohaus Eplorer. El agua absorbida por el hidrogel (S_w) fue calculada con la ecuación:

$$S_w = \frac{m_t - m_0}{m} \qquad (1)$$

donde m_t y m_0 representan el peso del hidrogel a un tiempo t y del xerogel, respectivamente.

Pruebas de compresión. Las pruebas de compresión fueron llevadas a cabo con muestras de hidrogel hinchados en condiciones de equilibrio a 25°C en un analizador termomecánico TMA 7 de Perkin Elmer. Los módulos de Young (E) de los hidrogeles se obtuvieron de las pendientes de las curvas de esfuerzo-deformación con la ecuación:

$$\tau = -E(\lambda - 1) \qquad (2)$$

donde τ es el esfuerzo aplicado y λ es la deformación calculada por el cociente del espesor de la muestra (h) a un tiempor t y el espesor inicial (h_0).

Análisis de la microestructura. La microestructura del hidrogel fue examinada en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1010 operado con un voltaje de 100 kV. Las muestras fueron tratadas con una solución de ácido fosfotúngstico al 1% durante 8 horas, y posteriormente secadas durante 48 horas antes del análisis.

Análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR). Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) modelo IR-HATR Perkin Elmer Spectrum One LR64912C. Los espectros se obtuvieron de muestras de xerogel usando la técnica de empastillado en bromuro de potasio (KBr). Los espectros son el resultado de un promedio de 60 barridos con una resolución de 4 cm^{-1}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran las curvas de cinética de hinchamiento de hidrogeles de PoliAM/MMA sintetizados a partir de una relación monomérica de MMA/AM = 22/78 en % peso sintetizados en una y dos etapas. Tanto la velocidad de hinchamiento como la cantidad de agua absorbida en el equilibrio son mayores para el hidrogel sintetizado en dos etapas. Similares resultados fueron obtenidos para hidrogeles preparados con una relación monomérica MMA/AM = 33/67. Para estos hidrogeles, el hinchamiento final fue menor como una consecuencia de la mayor concentración del monómero hidrófobo.

Espectros de infrarrojo (no mostrados aquí) de hidrogeles preparados en una sola etapa, se caracterizan por una coexistencia de contribuciones espectrales de MMA y AM en intervalos de números de onda muy estrechos. Esto sugiere fuertemente que hay interacciones químicas entre los dos monómeros.

Regresa al Indice

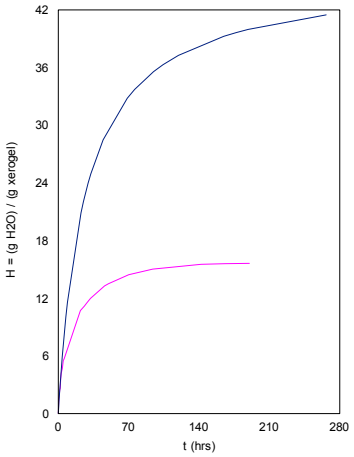


Figura 1. Cinéticas de hinchamiento de hidrogeles nanoestructurados de poliAM-poliMMA (MMA/AM = 22/78) sintetizados mediante polimerización en una etapa (□) y en dos etapas (▲).

En la figura 2 se presenta el módulo de Young en función de la relación MMA/AM utilizada para la síntesis para hidrogeles de PoliAM/MMA sintetizados en una o dos etapas. En todos los casos, independientemente de la relación MMA/AM, los hidrogeles sintetizados en una etapa exhíben mejores propiedades mecánicas que los hidrogeles preparados en dos etapas. Este comportamiento esta relacionado con la diferente naturaleza química de los hidrogeles sintetizados. Mientras que para los hidrogeles sintetizados en dos etapas sólo hay evidencia de interacciones físicas del tipo de van der Waals (5), para los hidrogeles preparados en una etapa es muy probable que se dearrollen reacciones químicas entre el MMA y la AM durante la síntesis de los hidrogeles.

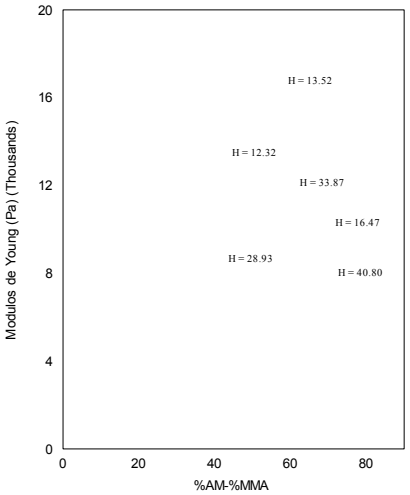
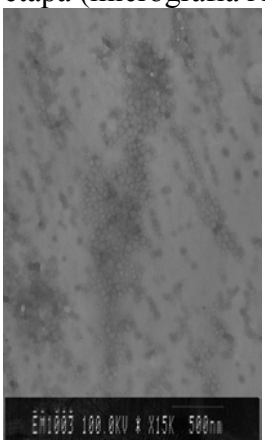


Figura 2. Módulo de Young en función de la relación MMA/AM utilizada en la síntesis de hidrogeles nanoestructurados de PoliAM/MMA en un proceso de una etapa (▲) o dos etapas (■). Se incluyen los hinchamientos en el equilibrio de cada hidrogel.

En la figura 3 se muestran fotografías de hidrogeles de PoliAM/MMA sintetizados en una etapa (micrografía A) y en dos etapas (micrografía B). En ambas fotografías se aprecian nanopartículas de poliMMA dispersas en una matriz de poliAM. Sin embargo, en el caso del hidrogel preparados por el proceso en dos etapas, la mayoría de las partículas se

Regresa al Indice

encuentran aglomeradas en agrupamientos (clusters) de diferentes tamaños (micrografía B), lo cual no se observa en la micrografía del hidrogel preparado mediante un proceso en una etapa (micrografía A).



B)

Figura 4. Micrografías obtenidas por TEM de hidrogeles nanoestructurados de PoliAM/MMA sintetizados mediante un proceso de polimerización en una etepa (A) y en dos etapas (B). Las flechas señalan algunas nanopartículas en ambas fotografías.

CONCLUSIONES

El análisis de los espectros de IR de los hidrogeles nanoestructurados de PoliAM/MMA en una sola etapa sugiere que se desarrollan interacciones químicas entre la AM y el MMA. Las cinéticas de hinchamiento revelan que los hidrogeles nanoestructurados se hinchan menos conforme aumenta el contenido de MMA. Los hidrogeles sintetizados en un solo paso, se hinchan menos que los hidrogeles sintetizados en dos pasos. Las fotografías de TEM de muestras de los hidrogeles revelan que las nanopartículas en el hidrogel preparado en una sola etapa están distribuidos uniformemente en la matriz, mientras que en el hidrogel preparado en dos etapas las partículas tienden a aglomerarse como consecuencia de la incompatibilidad entre el PMMA y la PAM.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ratner, B. D. and Hoffman, A. S., en “Hydrogels for Medical and Related Applications” (J. D. Andrade, Ed.), ACS Symp. Ser. Vol. 31, pág. 1- 136. Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1976.
2. L. J. Puig, J. C. Sánchez-Díaz, M. Villacampa, E. Mendizábal, J. E. Puig, A. Aguiar and I. Katime, *J. Colloid Interface Sci.,* **235**, 278 (2001).
3. Kudela, V., in “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering” (H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, Eds.), págs. 783-807. Wiley, Nueva York, (1987).
4. Mathur, A. M., Moorjani. S. K., and Scranton, A. B., *Rev. Macromol. Chem. Phys.* C 36 (2), 405 (1996).
5. S. M. Nuño-Donlucas, J. C. Sánchez-Díaz, M. Rabelero, J. Cortés-Ortega, C. C. Luhrs-Olmos, V. V. Fernández-Escamilla, E. Mendizábal and J. E. Puig, *J. Colloid Interface Sci.,* **270**, 94 (2004).