

INTERACCIONES DE SURFACTANTES CON POLIACRILAMIDAS HIDRÓFOBAMENTE MODIFICADAS: UN ESTUDIO REOLOGICO

V.J. González-Coronel, E.J. Jiménez-Regalado*

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Blvd. Enrique Reyna y Hermosillo 140 Saltillo Coahuila 25253,

** ejimenez@ciga.mx*

Las interacciones en solución acuosa del surfactante aniónico SDS (dodecilsulfato de sodio) y el surfactante catiónico DTAB (Bromuro de dodeciltrimetil amonio) con tres familias de poliacrilamidas hidrófobamente modificadas (HPAM) han sido estudiadas reológicamente, mediante experimentos en régimen estacionario y oscilatorio. La estructura de las HPAM consiste de tres familias de polímeros, telequérico (modificaciones hidrófobas en los extremos de las cadenas), multiunión (modificaciones hidrófobas en el interior de la cadena) y combinados (modificaciones en el interior y en los extremos de la cadena), donde las modificaciones son para un grupo de estas tres familias de una cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbono y para el otro grupo, de dos cadenas hidrocarbonadas de 8 átomos de carbono. Los experimentos se realizaron en el régimen semi-diluido no entrelazado y entrelazado. En ambos casos el comportamiento reológico es fuertemente dependiente del grado de adición de surfactante, primero con un aumento y luego con una disminución en la viscosidad a esfuerzos de corte cero η_0 y del tiempo de relajación T_R , con un aumento constante en el modulo elástico G_0 . El SDS presento mejores propiedades espesantes que el DTAB en todos los polímeros analizados.

Introducción

Los espesantes tradicionalmente usados fueron polímeros hidrosolubles. Estos polímeros espesan el medio por las cadenas entrelazadas entre las largas cadenas de polímero, las cuales eran solvatadas y extendidas en el medio acuoso. En los pasados años estos polímeros han sido reemplazados en algunas aplicaciones por los polímeros asociativos (PA), los cuales consisten de una cadena hidrófila, en la cual los grupos hidrófobos se encuentran adheridos, así que cada molécula tiene dos o mas hidrófobos.

Las pinturas base-agua son dispersiones complejas que contienen diferentes compuestos que pueden interactuar con espesantes asociativos e influenciar el comportamiento reológico. Para un mejor entendimiento de estos sistemas, es constructivo empezar por estudiar sistemas simples, por ejemplo, el sistema acuoso conteniendo polímeros asociativos y surfactantes presentes en las pinturas. Estos sistemas encuentran aplicaciones en otros dominios tales como detergentes, cosméticos, recuperación de petróleo, preparaciones farmacéuticas y procesos de polimerización.

La adición de surfactantes a soluciones de PA ha demostrado tener dramáticos efectos en las propiedades reológicas del medio porque los enlaces micelares de PA representan dominios de alta afinidad para las interacciones con surfactantes. En muchos casos, se ha encontrado que este efecto es fuertemente dependiente de la naturaleza y del nivel de adición del surfactante. Se ha observado un incremento en la viscoelasticidad cuando se adiciona un surfactante, llegando a un máximo en la concentración del mismo seguido de un dramático descenso de las propiedades viscoelasticas a altas concentraciones de surfactante. El hecho de que tal máximo ha sido observado para muchas combinaciones químicas diferentes de polímero hidrófobamente modificado y surfactante implica una universalidad en el mecanismo molecular. Este comportamiento se ha atribuido al hecho de que las moléculas de surfactantes añadidas permiten la formación de más dominios hidrófobos y la prolongación del tiempo de vida de los mismos. La disminución de viscoelasticidad observada por encima de esta concentración de surfactante se atribuye a un incremento en el número de moléculas de surfactante que pierden la probabilidad de encontrarse con un grupo hidrófobo, así la red se dispersa y los grupos hidrófobos se solubilizaran por el surfactante.¹⁻⁶

Sección Experimental

Síntesis de los polímeros asociativos. La cual se llevo a cabo vía radicales libres en solución, y ya ha sido descrita a detalle previamente ⁷. Se obtuvieron tres diferentes estructuras poliméricas, dos polímeros telequélcos (modificados solo en los extremos, uno con una cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbono y otro con una modificación ramificada de dos cadenas de 8 átomos de carbono: (16 y Di₈)); dos polímeros multiuniones (con grupos hidrófobos en el interior de la cadena, uno con una cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbono (hexadecilacrilamida) y otro con una modificación ramificada de dos cadenas de 8 átomos de carbono (dicotilacrilamida): (HDAM y DOAM)); y dos polímeros combinados (con grupos hidrófobos en los extremos y en el interior de la cadena (16HDAM y Di₈DOAM)). Estos polímeros fueron caracterizados por ¹H-RMN, utilizando (CD₃)₂SO-D₂O (85-15% peso, con lo que se determino el contenido de monómero hidrófobos [H]. El peso molecular promedio en peso (M_w) de los polímeros fue determinado por dispersión de luz, usando formamida como solvente, ver tabla 1.

Tabla 1. Características de los polímeros

Clave	Polímero	Conversión (%)	[H](%mol)	M _w
Di ₈	PAM/ACVA _{di8}	80		138500
16	PAM/ACVA ₁₆	96		180000
DOAM	PAM-co-DOAM	80	0.6712	160000
HDAM	PAM-co-HDAM	93	0.8015	
Di ₈ DOAM	PAM-co-DOAM/ACVA _{di8}	98	0.8422	
16HDAM	PAM-co-HDAM/ACVA ₁₆	91	0.9234	252800

Para el estudio de los sistemas polímero/surfactante, las soluciones fueron preparadas de la siguiente manera: soluciones acuosas de polímero puro fueron preparadas a la concentración deseada (2, 4 y 6 % en peso) en agua destilada desionizada, y fueron agitadas lentamente por dos días. Se agregaron las cantidades de SDS (Fluka) y DTAB (Aldrich) de acuerdo a los cálculos realizados para alcanzar las concentraciones mas altas (30 mM), estas se agitaron por 1 día y con ellas se hicieron las diluciones correspondientes (0.1 a 25 mM). La concentración micelar crítica (CMC) y número de agregación (N_{ag}) del SDS a 25 °C son: CMC = 8 mM, N_{ag} = 75, y del DTAB a 25°C son CMC = 16 mM, N_{ag} = 63.

Estudio reológico. Las mediciones fueron realizadas en un reómetro Paar Physica UDS200 equipado con geometrías: doble gap y cono-plato (diámetro de 50mm y ángulo de 2°), la elección de la geometría adecuada dependió de la viscosidad de la muestra, la temperatura de medición fue de 25°C.

Resultados y Discusión

Viscosidad a esfuerzos de corte cero. Esta se obtuvo por extrapolación de la viscosidad aparente a velocidades de corte cero. La Figura 1 muestra las variaciones típicas de η_0 contra la concentración de surfactante (a) SDS y (b) DTAB, las claves se presentan en la Tabla 1, y el numero siguiente a la clave es la concentración en peso del polímero, por ejemplo el **16,4** , corresponde una solución acuosa del polímero telequélco PAM/ACVA₁₆ a 4% peso . El comportamiento ya ha sido reportado para muchos sistemas asociativos, y que presenta un máximo de viscosidad η_0 a una concentración de surfactante C_{S,máx}, este máximo se localiza arriba o abajo de la CMC del surfactante (CMC_{SDS} = 8 mM y CMC_{DTAB}= 16mM a 25 °C) dependiendo del tipo de polímero (telequélco o multiuniones o combinado), la existencia de este máximo (el cual se le conoce como C_{S,máx}) se explica de la siguiente manera:

- (i) A bajas concentraciones de surfactante, ($C_S < C_{S,m\acute{a}x}$), no hay construcción cooperativa del surfactante con las partes hidrófobas que da como resultado la formación de ambos agregados, mezclas unifuncionales y plurifuncionales. En un agregado de mezcla unifuncional, solamente una o dos partes hidrófobas pertenecientes a la misma molécula de polímero son incorporadas. Esta mezcla de agregados no contribuye a la alta frecuencia elástica del sistema. Un agregado de mezcla plurifuncional, contiene algunas partes hidrófobas de diferentes cadenas y por lo tanto actúa como un entrelazamiento. La segunda puede ser obtenida por un efecto puente del surfactante en algunas secuencias asociativas inicialmente aisladas, o por puentes del surfactante en un entrecruzamiento preexistente. En ambos casos, esta da como resultado un fuerte aumento de la viscosidad del sistema.
- (ii) A altas concentraciones de surfactante, ($C_S > C_{S,m\acute{a}x}$), hay un consenso general que la formación de mezclas de agregados unifuncional y micelas de surfactante puro son favorecidas a expensas de los agregados plurifuncionales, de acuerdo a la gran disminución de la viscosidad.

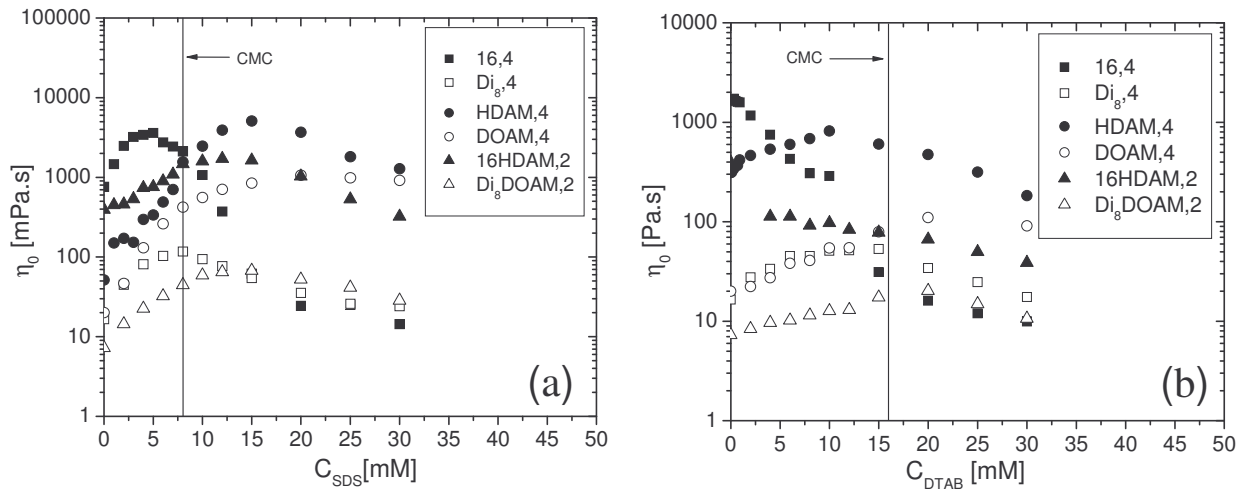


Figura 1. Efecto de la concentración de SDS (a) y DTAB (b) en la viscosidad a esfuerzos de corte cero para soluciones de poliácridamidas hidrófobamente modificadas

Fueron los polímeros multiunión PAM-co-HDAM y PAM-co-DOAM (con grupos hidrófobos al interior de la cadena) los que tuvieron mejores propiedades espesante conjuntamente con los dos surfactantes, SDS y DTAB. Esto debe ser debido a que los polímeros multiunión poseen el número de grupos hidrófobos ideal, para favorecer la viscosidad del sistema junto con el surfactante, ya se observó que ni el SDS, ni el DTAB tuvo un gran poder espesante sobre los polímeros telequélidos y los combinados, tal vez porque los primeros tienen muy pocos grupos hidrófobos y los segundos, demasiados. Respecto al tipo de modificación hidrófoba, fueron los polímeros con modificaciones lineales: PAM/ACVA₁₆ (telequélido), PAM-co-HDAM (multiunión), PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ (combinado), en mezcla con los dos surfactantes SDS y DTAB, los que tuvieron un mayor incremento en la viscosidad comparados con los disustituidos de 8 átomos de carbono. También es importante recalcar que el surfactante con mejores propiedades espesantes fue el SDS, debido que en todos los polímeros aumentó la viscosidad de los mismos, y el DTAB no tuvo este efecto en el polímero telequélido PAM/ACVA₁₆ y en el polímero combinado PAM-HDAM/ACVA₁₆, además de que sobre los que sí presentó un aumento, este fue muy ligero. Esto se puede atribuir a la

naturaleza química del surfactante, esto es, la parte hidrófila del SDS tiene mejores interacciones con la cadena hidrófila del polímero, comparada con la parte hidrófila del DTAB.

Viscoelasticidad Lineal. El análisis de los resultados viscoelásticos se dificulta debido a que el comportamiento de las soluciones no es Maxwelliano, particularmente no hay un marcado modulo plateau, Sin embargo es posible estudiar cualitativamente el efecto de la adición de surfactante por comparación de los espectros de viscoelasticidad a diferentes concentraciones de surfactantes.

En la Figura 2 (a) se ilustra la comparación entre los espectros viscoelásticos obtenidos para el polímero multiuniones PAM-co-HDAM con la mínima concentración de SDS empleada, y con la concentración C_{SDSmax} correspondiente al máximo en viscosidad, se puede observar que los módulos G' y G'' no se superponen, y aunque se desplazaran los valores de los módulos G' y G'' correspondiente a la C_{SDSmax} sobre el eje x (como lo reportado por Jiménez-Regalado y col.⁸), estos no se superpondrían; para el caso del copolímero PAM-co-HDAM adicionado con DTAB (Figura 3 (b)), se muestran, los módulos de G' y G'' a $C_{DTAB} = 2mM$ y $C_{DTABmax} = 10mM$, y se observa que los módulos de los dos sistemas se encuentran más cercanos comparados con los sistemas modificados con SDS, aunque el punto de intersección de los módulos es cercano no es el mismo para los dos sistemas.

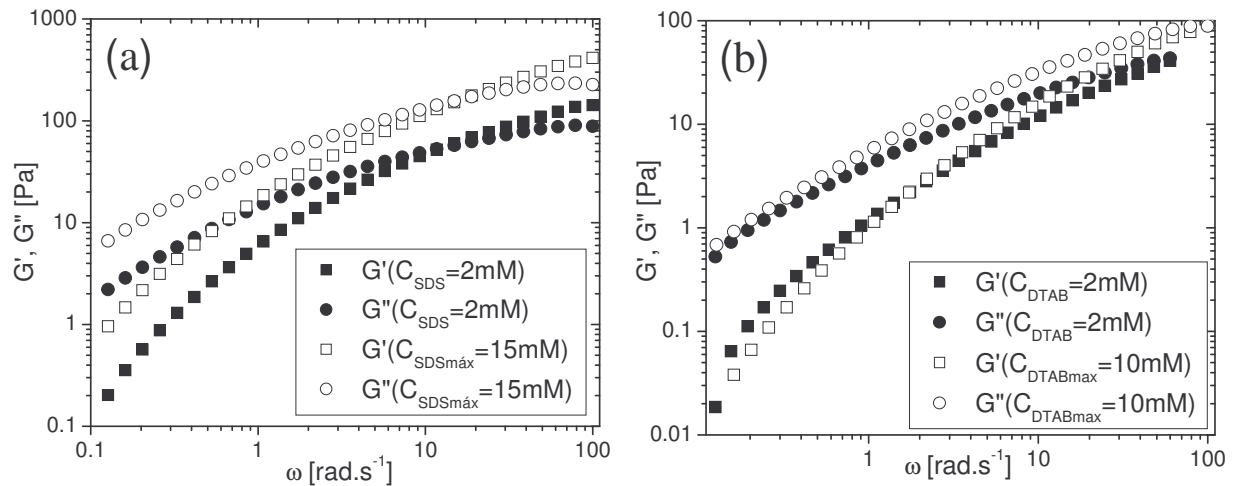


Figura 2. Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') como función de la frecuencia angular para una solución acuosa al (a) 6% en peso del polímero PAM-co-HDAM a una $C_{SDS} = 2mM$ y a $C_{SDS} = C_{SDSmax} = 15mM$, (b) 6% en peso del polímero PAM-co-HDAM a una $C_{DTAB} = 2mM$ y a $C_{DTAB} = C_{DTABmax} = 6mM$

En las figuras anteriores se mostró la variación de G' y G'' en función de la frecuencia angular. Observamos que a bajas frecuencias esta variación está descrita por el modelo de Maxwell, por lo que es posible estimar el comportamiento del modulo plateau G_0 y del tiempo de relajación T_R :

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

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

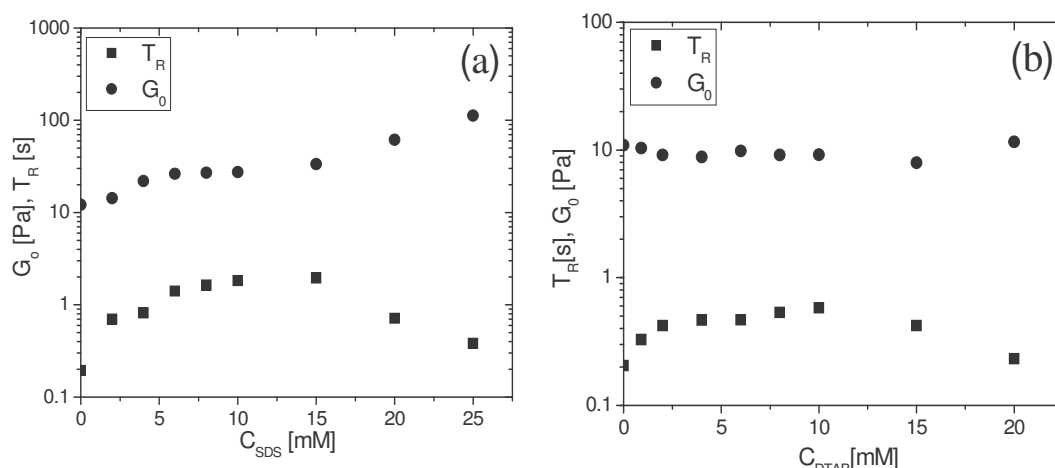


Figura 3. Efecto de la concentración de surfactante en el tiempo de relajación y el modulo elástico para una solución acuosa a (a) PAM-co-HDAM y (b) PAM-co-HDAM

La Figura 3 muestra la variación de estos parámetros como una función de la concentración de: (a) SDS para el polímero PAM-co-HDAM a 6% en peso, (b) DTAB para el polímero PAM-co-HDAM a 6% en peso, donde en los dos casos, G_0 presenta un aumento con la concentración de surfactante en un amplio intervalo donde η_0 y T_R pasan por un máximo dentro del mismo intervalo, (lo que apunta que el surfactante esta promoviendo las uniones de bloques no asociados. Lo cual no sucede en otros sistemas reportados de poliacrilamidas hidrofóbicamente modificadas con los mismos tensoactivos⁸, donde el comportamiento sugiere que el papel principal del surfactante es gradualmente soportar los bloques hidrófobos (solos o asociados) con la adición creciente de surfactante sin inducir uniones de bloques no-asociados que puedan contribuir al modulo. Esto es, según la variación de G_0 en función de la concentración de surfactante, en los sistemas analizados, los dos surfactantes (SDS y DTAB), están promoviendo la formación de uniones hidrófobas.

Conclusiones

El comportamiento reológico de los sistemas poliméricos analizados es fuertemente dependiente del grado de adición de surfactante, primero con un aumento y luego con una disminución en la viscosidad a esfuerzos de corte cero η_0 y del tiempo de relajación T_R , con un aumento en el modulo elástico G_0 . El SDS presentó mejores propiedades espesantes que el DTAB en todos los polímeros analizados.

Referencias

1. Milton J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd Edition, 2004, pp.1-24.
2. Drew Myers, *Surfactant Science and Technology*, 2nd Edition, 1992, pp.1-72.
3. E.A.Aniansson, S.Wall, M Almgren., H.Hoffman, I.Kielman, W.Ulbrich , R.Zana, *J.Phys. Chem.*,1796, 80, p.905-922.
4. P.H. Elworthy, K.J.Mysels, *J.Colloid Interface Sci.*, 1966, 21, p.331-347.
5. A. Maestro , C. González , J.M. Gutiérrez, *J.Colloid Interface Sci.*,2005, 288, p.597-605.
6. G. L. Smith, Ch.L. McCormick, *Langmuir*, 2001, 17, p. 1719-1725.
7. E. Jiménez-Regalado, G. Cadenas-Pliego, M. Pérez-Álvarez, Y. Hernández-Valdez, *Polymer*, 2004, 45, p.1993-2000.
8. E. Jiménez- Regalado, J. Selb, F. Candau, *Langmuir*, 2000, 16, p. 8611-8621.