

MICROGELES MULTI-ESTÍMULO: TEORÍA TERMODINÁMICA

Ariel Pérez^{*1}, Alberto G. Albesa^{Y1}, Gabriel S. Longo^{†1}

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

^{*}arielperez@inifta.unlp.edu.ar ^Yalberto.albesa@gmail.com [†]longogs@inifta.unlp.edu.ar

Resumen

Los microgeles poliméricos son partículas compuestas por cadenas poliméricas entrecruzadas, la naturaleza de los mismos les permite mostrar comportamientos tanto coloidales como macromoleculares. La composición química de las cadenas puede generar materiales inteligentes o con respuesta a estímulo. Cambios en la temperatura, pH, potenciales redox, son algunos ejemplos de estímulo que pueden inducir la respuesta de estos microgeles.

En este trabajo se deriva una teoría termodinámica, se presenta un estudio sistemático del comportamiento de los microgeles de copolímeros de N-Isopropilacrilamida (NIPAm) y Ácido Metacrílico (MAA) en función de la temperatura, pH y concentración de sal.

Método

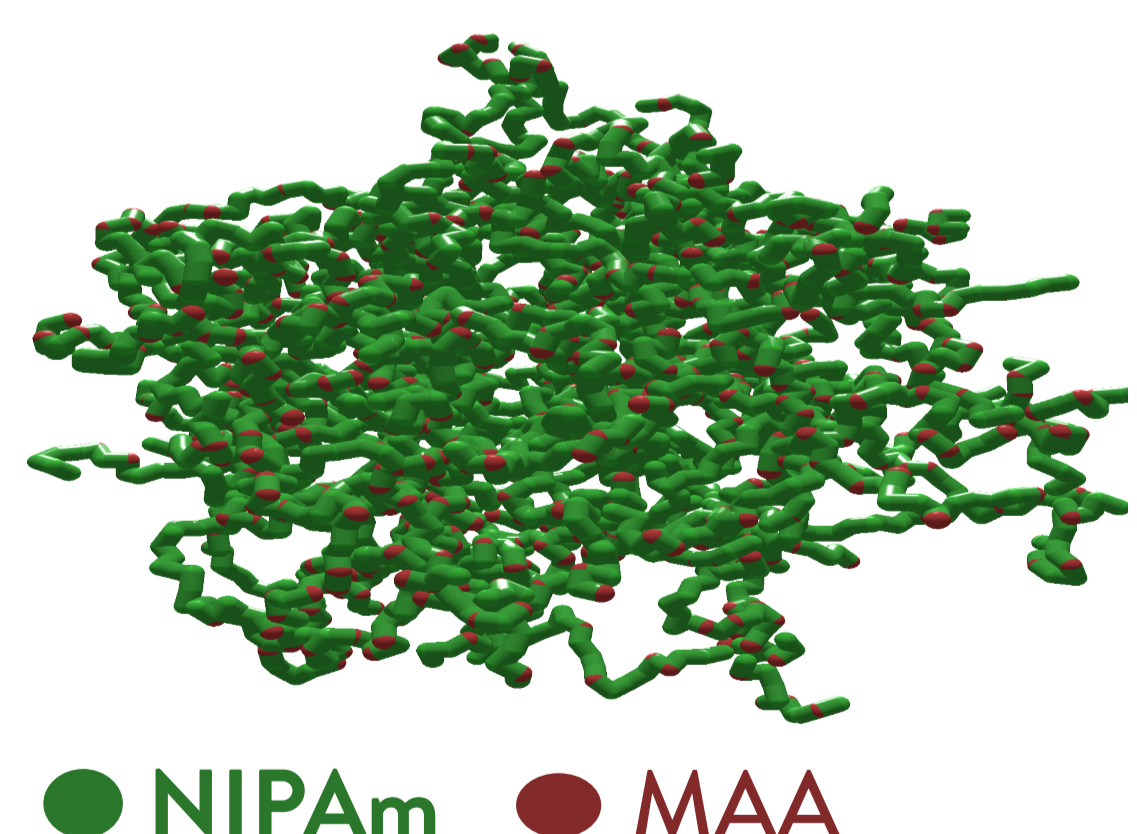
El procedimiento principal para esta metodología consiste en lograr minimizar la energía libre total del sistema¹:

$$F = F_{\text{elas}} - TS_{\text{mez}} + U_{\text{est}} + F_{\text{qca}} + U_{\text{elec}}$$

Donde: T es la temperatura del sistema, F_{elas} hace referencia a la energía elástica del microgel. S_{mez} corresponde a la entropía de mezcla. Se contempla el aporte de la repulsiones por efectos estéricos (U_{est}), las interacciones electrostáticas (U_{elec}) y la energía libre química (F_{qca}). Esta última describe los equilibrios ácido-base de todas las especies titulables de la estructura de trabajo.

Resultados

- Fig. 1: Estos microgeles se hinchan al aumentar el pH; el inicio de esta transición se desplaza a valores de pH más altos a medida que disminuye la concentración de sal de la solución.
- Fig.2: El tamaño de los microgeles de poli(NIPAm-co-MAA) es una función no monotónica de la concentración de sal, a pH constante (transición reentrante).
- Fig.3: Al aumentar la temperatura, estos microgeles colapsan y experimentan una transición de fase volumétrica (TFV)
- Fig.4: Esta temperatura de TFV depende del contenido de MAA del copolímero, el grado de entrecruzamiento y el pH



MG100-35
 segmentos por cadena →
 porcentaje de MAA →
 $pka(\text{MAA}) = 4.65$

● NIPAm ● MAA

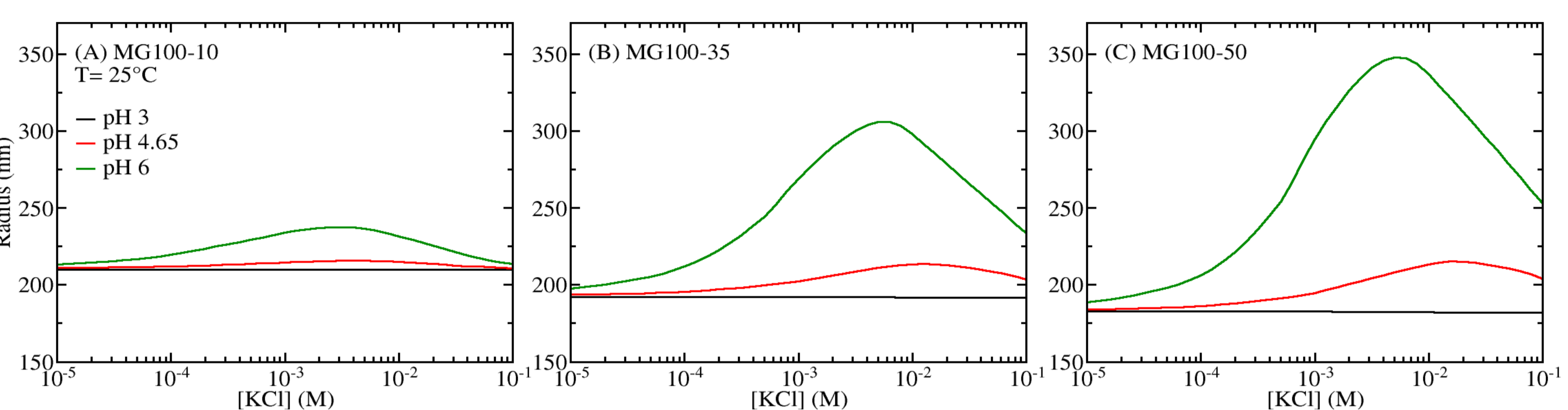
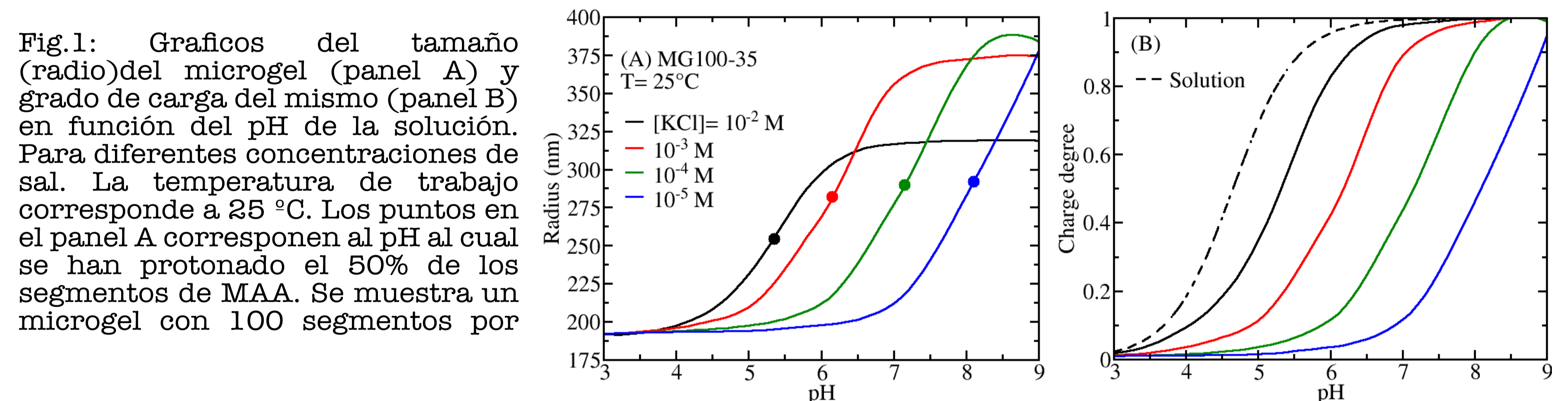


Fig.2: Tamaño (radio) del microgel en función de la sal agregada para diferentes pH de solución. La temperatura del sistema es de 25 °C. Al aumentar la concentración de sal, particularmente cuando $pH > pka$, una transición reentrante (swelling-deswelling) puede observarse en los tres paneles.

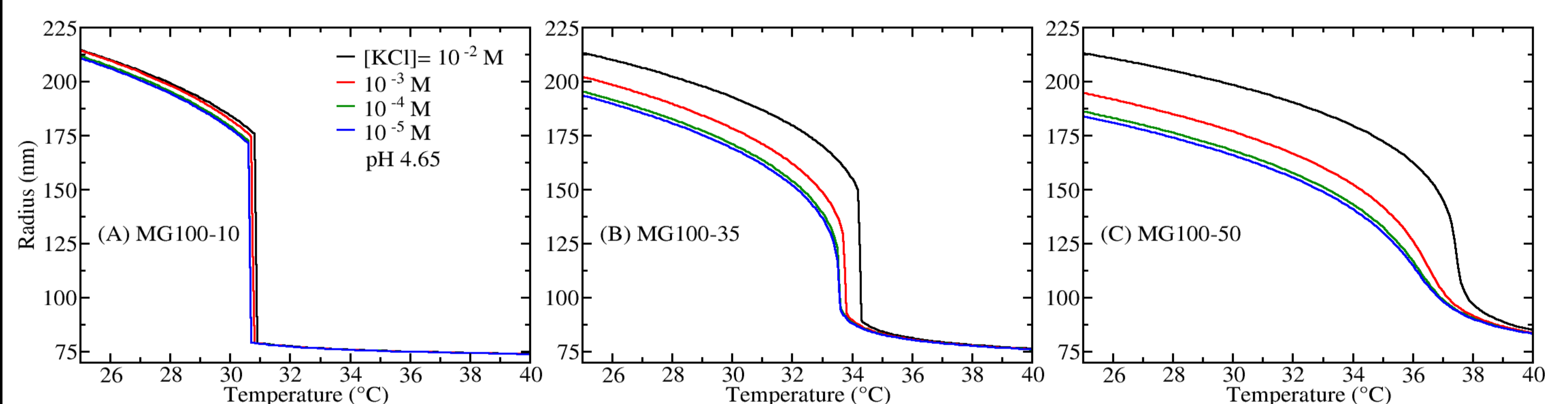


Fig.3: Tamaño del microgel en función de la temperatura para diferentes concentraciones de sal, el pH de la solución corresponde al pKa del ácido.

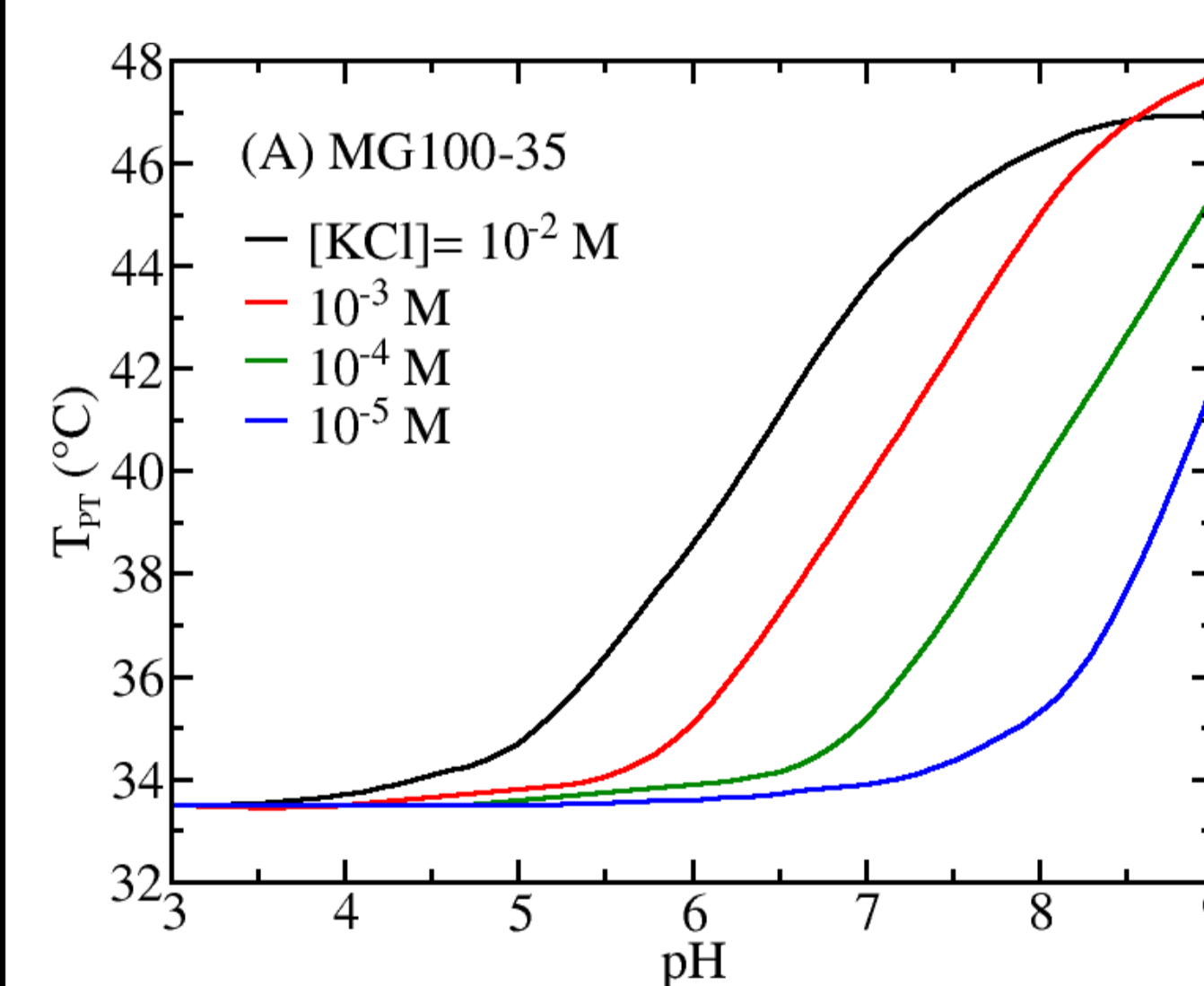


Fig.4: Cambio de la temperatura de transición de fase volumétrica (TFV) en función del pH para un microgel con longitud de 100 segmentos por cadena y 35% de MAA.

Referencia

[http://](https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.0c02885?ref=pdf&) ¹Macromolecules 2021, 54, 2936–2947
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.0c02885?ref=pdf&>

Conclusiones

Se investigó la respuesta de diferentes microgeles de poli(NIPAm-MAA) a los cambios de pH, concentración de sal, temperatura y a parámetros como el grado de entrecruzamiento, porcentaje de MAA, etc. La transición reentrante encontrada es el resultado de la competencia entre dos efectos opuestos dados por la concentración salina, una mayor disociación de los segmentos de MAA y un apantallamiento de los mismos al aumentar la sal agregada. El cambio de las variables independientes y/o parámetros de diseño son todos medios para modificar el estado de carga del microgel en la transición volumétrica. La cantidad de carga dentro de la estructura del polímero controla la temperatura del TFV.