

# MICELIZACIÓN EN SISTEMAS COPOLÍMEROS DE BLOQUE/LÍQUIDOS-ORGANICOS. DIFUSIÓN DE LUZ Y VISCOSIMETRÍA

R. SALAZAR\*, J. QUINTANA, I. KATIME

\* Profesor UIS, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander  
Bucaramanga, Colombia  
email- rsalazar@uis.edu.co

---

## RESUMEN

La forma de las micelas de poliestireno-b-poli(etileno/propileno) y poliestireno-b-poli(etileno/butileno)-b-poliestireno en las cetonas ha sido investigada mediante difusión de luz y viscosimetría. Las micelas de los diferentes sistemas estudiados presentan una dependencia cúbica entre el peso molecular promedio en peso y su radio de giro (aparente). Para los mismos sistemas se ha encontrado que la relación entre el radio hidrodinámico y el radio de giro, posee un valor próximo a 1,3. Estos dos comportamientos, sugieren que las micelas formadas por los copolímeros estudiados (dibloque y tribloque) en las cetonas son de forma esférica. Por otra parte se ha encontrado que una fuerte variación en el gradiente de la concentración de unímeros con la temperatura influye sobre el llamado comportamiento anómalo en las soluciones micelares. Se relaciona la variación de la concentración de unímeros con la temperatura mediante parámetros termodinámicos.

---

## INTRODUCCIÓN

Micelas polimoleculares de forma esférica se forman usualmente en soluciones diluidas de copolímeros de bloque en disolventes selectivos, que termodinámicamente favorecen a un bloque y al mismo tiempo, desfavorecen a la otra parte de la molécula de copolímero<sup>1-27</sup>. El fenómeno micelar de los copolímeros de bloque en disolventes selectivos ha sido investigado en detalle en extensas recopilaciones<sup>1-4</sup>. Determinadas soluciones micelares al ser estudiadas mediante difusión de luz se caracterizan por presentar un máximo en la intensidad de luz difundida o/y en la disimetría ( $I_{145^\circ}/I_{135^\circ}$ ) al ser representadas en función de la concentración o de la temperatura. Estos máximos aparecen justo por encima de la concentración micelar crítica (CMC), o por debajo de la temperatura micelar crítica (TMC).

La explicación más generalizada a este fenómeno consiste en la formación de estructuras de tamaño superior a las mismas micelas.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de los copolímeros de poliestireno-b-poli(etileno/propileno) fueron designadas como SEP1 y SEP2 y las muestras de poliestireno-b-poli(etileno/butadieno)-b-poliestireno fueron designadas como SEBS1, SEBS2 y SEBS3. Estos fueron proporcionados por la compañía Shell de España S.A.. Las características estructurales de los copolímeros utilizados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1. Características estructurales de los copolímeros utilizados

Copolímero	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n$	PS (%)	$M_w$ PS (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ elastómero (g.mol <sup>-1</sup> )
SEP1	105000	1,06	25	36750	68250
SEP2	145000	1,08	26	37700	107300
SEBS1	60700	1,09	29	17600	43100
SEBS2	87200	1,10	32	27900	59300
SEBS3	260000	1,18	29	75400	184600

El peso molecular promedio en peso de los copolímeros fueron determinados mediante difusión de luz a láser en THF a 25°C. Las medidas de difusión de luz fueron tomadas para cada solución a diez ángulos entre 37,5 y 150° a una temperatura de 25°C. Se ha utilizado un fotogoniodifusómetro Fica 42000, al cual se le ha sustituido el sistema óptico incidente por un láser de gas He-Ne (Spectra Physics modelo 105). Este emite luz verticalmente polarizada a 632,8 nm con una potencia de 5mW. El fotogoniodifusómetro fue calibrado con benceno puro, tomando una relación de Rayleigh a 25°C de  $12,55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>28</sup> Los valores del incremento del índice de refracción (dn/dc) de las soluciones fueron medidos usando un láser de He-Ne (Spectra-Physics, modelo 156) como fuente de luz. La relación entre el promedio en peso y promedio en número de los copolímeros fueron determinados mediante cromatografía por exclusión molecular (SEC) a 25°C, usando cloroformo como disolvente y un poliestireno estandar (PS) de calibrado. El contenido de PS en los copolímeros fue determinado mediante espectroscopía de UV, en soluciones de THF.

Las soluciones micelares fueron preparadas disolviendo el copolímero en la respectiva cetona entre 90-100 °C por un periodo inferior a las 24 horas hasta que el copolímero fuera completamente disuelto. Luego la solución micelar fue filtrada y sellada directamente en la celda de difusión. Las medidas viscosimétricas fueron medidas en un viscosímetro Lauda modelo Viscoboy 2 Ubbelohde (automático con una precisión de control de temperatura de  $\pm 0,01$  °C). Para las medidas de viscosidad se utilizaron concentraciones de polímero entre

$1 \cdot 10^{-3} < c \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} < 5 \cdot 10^{-3}$ . La solución original fue diluida directamente en el viscosímetro y la viscosidad intrínseca fue calculada por el método de extrapolación utilizando las ecuaciones de Huggins<sup>29</sup> y Kraemer<sup>30</sup>. La difusión de luz para una solución polimérica puede ser expresada por<sup>31</sup>:

$$Kc / \Delta R(\Theta) = (1 / M_w)(1 + \{16 \pi^2 n_0^2 < R_g \rangle^2 \text{ sen}^2(\Theta / 2)\} / 3 \lambda_0^2 + \dots) + 2 A_2 C \quad (1)$$

Donde **C** es la concentración del polímero, **k** es la constante óptica,  $\Delta R(\Theta)$  es la diferencia entre la relación de Rayleigh de la solución y el disolvente puro,  $M_w$  es el peso molecular promedio en peso,  $\langle R_g \rangle^2$  el radio de giro cuadrático medio,  $n_0$  el índice de refracción del disolvente,  $\lambda_0$  la longitud de onda en el vacío y  $A_2$  el segundo coeficiente virial.

La aplicación de la teoría de difusión de luz para soluciones de copolímeros de bloque fue usada para determinar el peso molecular promedio en peso de las micelas ( $M_w$ ) y el radio de giro cuadrático medio ( $R_g$ ). Para ello fue necesario conocer el incremento del índice de refracción (dn/dc) de las soluciones de copolímero y el índice de refracción del disolvente ( $n_0$ ). El incremento del índice de refracción de las soluciones de copolímero fueron medidos a 632,8 nm usando un refractómetro diferencial Brice Phoenix. Las cetonas empleadas como disolventes selectivos fueron la metil isoamil cetona (MIAK), etil etil cetona (EEK), metil isobutil cetona (MIBK) y la metil propil cetona (MPK).

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

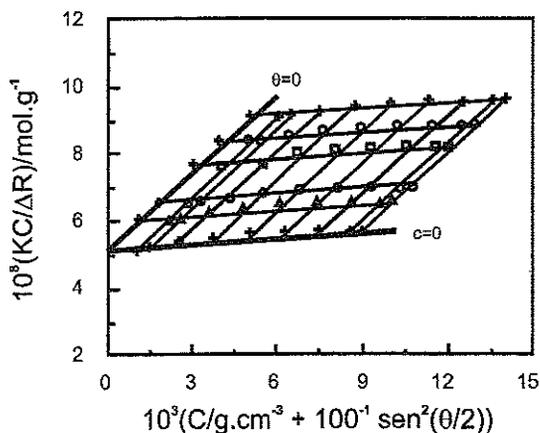
**Difusión de luz a láser.** Los diagramas de Zimm de los sistemas micelares fueron obtenidos a 25 °C y los valores de los diferentes parámetros moleculares se muestran en la Tabla 2. En la Figura 1 se muestra a modo de ejemplo un diagrama de Zimm para el sistema SEBS3/MIBK a 25°C. De la pendiente de la recta a extrapolación a concentración cero se relaciona con el radio de giro cuadrático medio y de la pendiente de la recta obtenida a ángulo nulo se relaciona con el segundo coeficiente del virial. La doble extrapolación ( $c = 0$  y  $\Theta = 0$ ) en la ordenada, se obtiene el valor del inverso del peso molecular promedio en peso. En todos los sistemas estudiados de poliestireno/poliolefinas/cetonas se podría decir que forman micelas esféricas en soluciones diluidas al igual que lo reportado para otros sistemas<sup>5</sup>. Esto es confirmado por el tipo de dependencia entre el radio de giro (aparente,  $R_g^*$ ) de la micela y su peso molecular promedio en peso, siendo el radio de giro proporcional a la raíz cúbica del peso molecular (Tabla 2). Esta dependencia se muestra en la Figura 2, para la cual se obtuvo la relación  $R_g^* = 0,647 M_w^{0,333}$ . La cual concuerda con la dependencia cúbica con respecto al peso molecular propuesta para los modelos esféricos<sup>(31)</sup>, siendo  $R_g = 1.M_w^{1/3}$ . Por otra parte los copolímeros tribloques tienen entre ellos un comportamiento diferente que entre los mismos dibloques, disminuyendo el número de agregación cuanto mayor es el peso molecular del copolímero, incluso cuanto mayor sea el bloque que forma el núcleo de las micelas. Esto probablemente se deba a un efecto estérico el cual impide acomodar las moléculas de copolímero dentro de la misma micela a medida que aumenta la longitud de las moléculas del copolímero.

**Viscosimetría.** El cálculo de los valores de las viscosidades intrínsecas se realizó por doble extrapolación a concentración nula, empleando las ecuaciones de Huggins<sup>29</sup> y Kraemer<sup>30</sup>:

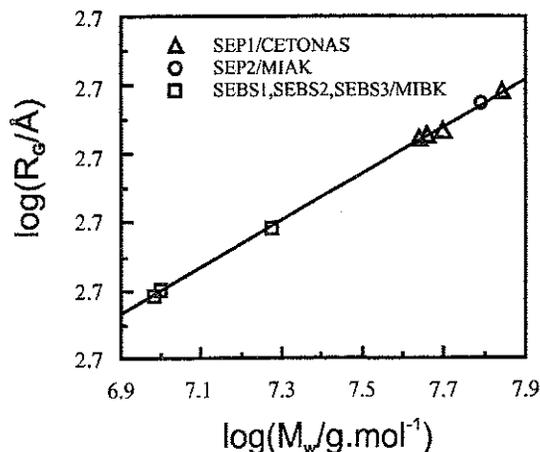
$$\eta_{sp} / c = [\eta] + \kappa_1 [\eta]^2 C \tag{2}$$

$$(\ln \eta_r) / C = [\eta] + \kappa_1' [\eta]^2 C \tag{3}$$

donde  $\kappa_1$  y  $\kappa_1'$  son las constantes de Huggins y Kraemer, respectivamente. En la Figura 3 se muestra a modo de ejemplo la obtención de la viscosidad intrínseca para el sistema micelar SEBS3/MIBK a 25°C. Los valores de  $\kappa_1$  para todos los sistemas fueron inferiores a 0,5 lo que nos sugiere la no asociación entre micelas y que el equilibrio micela-unímero permanece desplazado hacia las micelas en las sucesivas diluciones. Las viscosidades intrínsecas se relacionan con el radio hidrodinámico y el peso molecular de las partículas en la disolución mediante la relación de Einstein<sup>32</sup>.



**FIGURA 1.** Diagrama de Zimm para el sistema SEBS3/MIBK a 25°C



**FIGURA 2.** Dependencia entre el logaritmo decimal del radio de giro  $R_g^*$  (aparente) frente al logaritmo decimal del peso molecular, para los diferentes sistemas estudiados a 25°C.  $R_g^{3,03} = 0,27 (M_w)$

TABLA 2. Parámetros estructurales de las micelas formadas para varios sistemas

Sistema:	$M_w \cdot 10^{-6}$ $\text{g.mol}^{-1}$	$R_g$ (Å)	$N = \#$ de Moléculas copolímero	$\text{CMC}_{25^\circ\text{C}} \text{ g.cm}^{-3}$	$A_2 \cdot 10^6$ $\text{Mol cm}^3 \text{g}^{-2}$
SEP1/MIK	44	332	419	$8,4 \cdot 10^{-10}$	7,8
SEP1/EEK	46	335	438	$7,5 \cdot 10^{-12}$	9,6
SEP1/MIBK	50	340	476	$3,3 \cdot 10^{-12}$	4,2
SEP1/MPK	70	388	666	$1,4 \cdot 10^{-16}$	5,0
SEP2/MIK	62	373	428	$1,8 \cdot 10^{-10}$	3,6
SEBS1/MIBK	9,6	197	158	$4,1 \cdot 10^{-9}$	0,5
SEBS2/MIBK	10,0	200	114	$2,6 \cdot 10^{-9}$	1,2
SEBS3/MIBK	19,6	246	75	$1,0 \cdot 10^{-9}$	4,0

$$[\eta] = (10 \pi N_A) (R_\eta)^3 / (3 M_v) \quad (4)$$

Siendo  $N_A$  el número de Avogadro,  $R_h$  o  $R_\eta$  el radio hidrodinámico y  $M_v$  el peso molecular promedio viscoso. Dado que las micelas presentan una baja polidispersidad, el peso molecular promedio viscoso es de valor muy similar al peso molecular promedio en peso obtenido mediante difusión de luz a láser. Conocido el peso molecular promedio en peso de la micela y su viscosidad intrínseca se determina el radio hidrodinámico, mediante la ecuación (4).

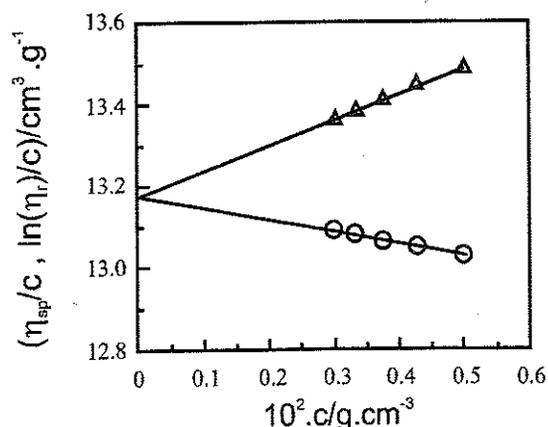


FIGURA 3. Dependencia de  $\eta_{sp}/c$ ,  $\ln(\eta_r/c)/c$ , con la concentración para el sistema SEBS3/MIBK

Para determinar el grado de compactación de las micelas fue necesario calcular el grado de solvatación el cual está relacionado con la viscosidad intrínseca mediante la expresión <sup>33</sup>:

$$[\eta] = v / \rho^* \approx v [\rho_c^{-1} + \zeta \cdot \rho_s^{-1}] \quad (5)$$

donde  $v$  es el factor forma,  $\zeta$  es el grado de solvatación (gramos de disolvente solvatado por gramo de polímero),  $\rho^*$ ,  $\rho_c$  y  $\rho_s$  son la densidad aparente de la partícula, densidad promedio del polímero y densidad del disolvente, respectivamente.

Para esferas  $v = 2,5$  y para elipsoides  $v > 2,5$ . Nuevamente la dependencia entre el radio hidrodinámico y el radio de giro para los diferentes sistemas estudiados se aproxima al modelo esférico <sup>31,34-35</sup> ( $R_h / R_g = 1,29$ ), debido a que los valores de dicha relación oscilan entre 1,2 y 1,5. (Tabla 3).

Los copolímeros tribloques presentan valores del grado de solvatación inferiores a las soluciones de los copolímeros dibloques, siendo las micelas para los tribloques más compactas que las formadas por los copolímeros dibloques.

TABLA 3. Parámetros estructurales de las micelas formadas para varios sistemas

Sistema:	$[\eta]$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\zeta$	$R_h$ (Å)	$R_h / R_g^*$
SEP1/MIK	16,45	4,48	486	1,46
SEP1/EEK	17,7	4,89	505	1,50
SEP1/MIBK	14,0	3,69	480	1,41
SEP1/MPK	14,5	3,85	543	1,40
SEP2/MIK	13,6	3,55	511	1,37
SEBS1/MIBK	8,4	1,87	235	1,20
SEBS2/MIBK	8,87	2,02	238	1,20
SEBS3/MIBK	13,17	3,41	248	1,41

Por otra parte se ha observado un efecto contrario en el grado de solvatación para los tribloques con respecto a los dibloques a medida que aumenta el peso molecular del copolímero (Tabla 3). Para los copolímeros dibloques (SEP1 y SEP2) en el mismo disolvente (MIK) el grado de solvatación de las micelas disminuye al aumentar el peso molecular del copolímero.

Contrariamente para los copolímeros tribloques en el mismo disolvente (MIBK), el grado de solvatación de las micelas aumenta al aumentar el peso molecular del copolímero. Este comportamiento puede sugerir nuevamente la existencia del efecto estérico para los copolímeros tribloques.

**Comportamiento anómalo:** Mediante difusión de luz a láser se determinó el factor de disimetría ( $Z$ ) en función de la temperatura. Encontrándose valores máximos para un intervalo de temperatura dado, el cual coincide con la temperatura micelar crítica de la respectiva concentración de copolímero empleada.

En la Tabla 4 aparece los valores máximos del factor de disimetría para los diferentes sistemas estudiados junto a otros reportados en la literatura<sup>6</sup> para una concentración constante de copolímero (0,1%). También en la misma Tabla Figuran los respectivos valores del gradiente de concentración de unímeros con respecto a la temperatura evaluada en la temperatura micelar

crítica (máximo valor del gradiente de concentración de unímeros) para una concentración constante de copolímero de 0,1%. Dichos valores del gradiente de concentración fueron evaluados mediante la expresión<sup>8,11</sup>:

$$\frac{dc^{(u)}}{dT}\Big|_{T=TMC} = C_T \left( -R/\Delta H^0 \right) \left( \ln C_T + \Delta S^0/R + \ln(1000/M_{w\text{cop}}) \right)^2 \quad (6)$$

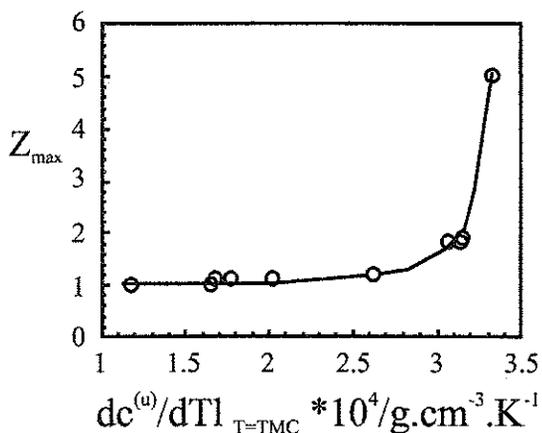
donde las concentraciones  $c^{(u)}$ ,  $C_T$  son la concentración de unímeros y concentración de copolímero en la solución respectivamente y están expresadas en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $R$  la constante universal de los gases,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ , son la entalpía y la entropía de micelización respectivamente y  $M_{w\text{cop}}$  es el peso molecular promedio en peso del copolímero. Como se puede observar es el factor entrópico ( $\Delta S^0$ ), el que tiene mayor influencia sobre la variación de la concentración de unímeros con lo cual está relacionado con el mayor o menor grado de orden en el sistema.

En la Figura 4 aparece la relación encontrada para los diferentes sistemas entre el gradiente de concentración de unímeros y el valor máximo del factor de disimetría. El valor máximo del factor de disimetría ( $Z$ ) es mayor cuanto mayor es el gradiente de concentración de unímeros evaluado en la temperatura micelar crítica (TMC)<sup>8</sup>. Este comportamiento apoya la idea de que el comportamiento anómalo se encuentra

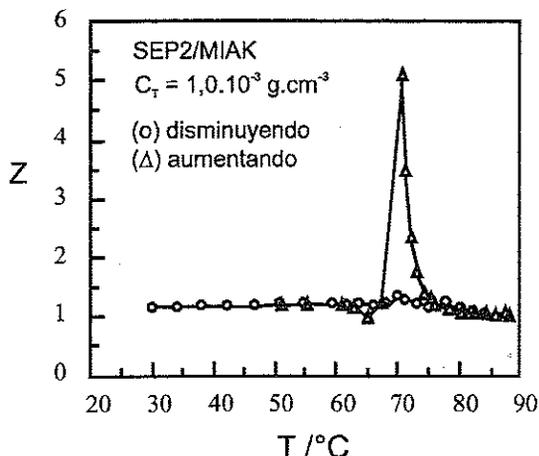
altamente influenciado por fluctuaciones de concentración, relacionadas con el equilibrio micela/cadena-libre<sup>21</sup>.

Por otro lado, las Figuras 5 y 6 muestran el comportamiento anómalo del sistema SEP2/MIAK representado en Z frente a T y  $dc^{(u)}/dT$  frente a T respectivamente, y utilizando en ambas representaciones una concentración constante de copolímero SEP2 de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ .

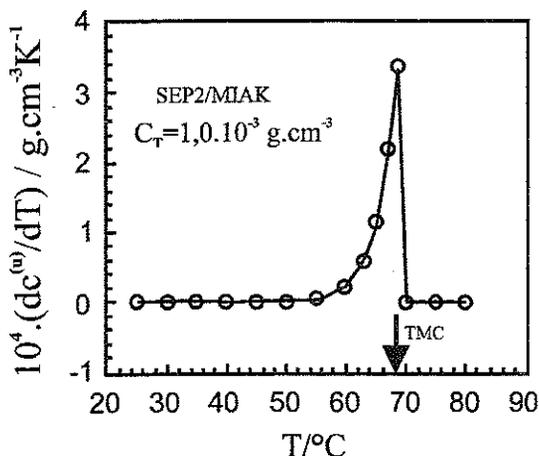
Como se puede apreciar el comportamiento en ambas representaciones es muy similar, incluso el máximo en ambas Figuras coincide aproximadamente alrededor de la temperatura micelar crítica de la respectiva concentración de copolímero utilizada. Esto nuevamente nos confirma la influencia del gradiente de la concentración de especies con la temperatura sobre el llamado comportamiento anómalo.



**FIGURA 4.** Representación del máximo valor del factor de disimetría frente al gradiente de la concentración de unímeros evaluado en la temperatura micelar crítica para una concentración constante de copolímero ( $c=1,0 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ ). Para los sistemas SEP1 en MIAK, EEK, MIBK y MPK; SEP2/MIAK; SEBS1, SEBS2 y SEBS3 en MIBK; SEP 1 y SEP2 en n-octano  $dc^{(u)}/dT |_{T=TMC}$ , tiene unidades de  $\text{g.cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ .



**FIGURA 5.** Representación de Z frente a T, para el sistema SEP2/MIAK, para una concentración de ( $c=1,0 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ )



**FIGURA 6.** Representación del gradiente de la concentración de unímeros con la temperatura frente a la temperatura ( $dc^{(u)}/dT$  vs. T), para el sistema SEP2/MIAK, para una concentración total de copolímero de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ .

La forma de evaluar el gradiente de concentración de unímeros con la temperatura<sup>9</sup> (para una temperatura inferior a la correspondiente TMC) fue mediante la ecuación (7).

**TABLA 4.** Valores máximos del factor de disimetría (Z) y del gradiente de concentración de unímeros con respecto a la temperatura evaluados en la temperatura micelar crítica para una concentración constante de copolímero de 0,1%

Sistema:	Z (Máx)	$\Delta H^{\circ}$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^{\circ}$ kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$dc^{(u)}/dT$ <sub>T=TMC</sub> g.cm <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup> (C <sub>T</sub> = 0,1%)
SEP1/PPK	-	-284	-0,856	3,84.10 <sup>-4</sup>
SEP2/MIAK	5,0	-318	-0,839	3,33.10 <sup>-4</sup>
SEP1/MIAK	1,8	-292	-0,767	3,07.10 <sup>-4</sup>
SEP1/EEK	1,8	-318	-0,813	3,14.10 <sup>-4</sup>
SEP1/MIBK	1,9	-323	-0,825	3,16.10 <sup>-4</sup>
SEP1/MPK	1,2	-325	-0,748	2,63.10 <sup>-4</sup>
SEBS1/MIBK	1,1	-207	-0,5	2,03.10 <sup>-4</sup>
SEBS2/MIBK	1,1	-190	-0,436	1,78.10 <sup>-4</sup>
SEBS3/MIBK	1,1	-185	-0,405	1,68.10 <sup>-4</sup>
SEP1/n-OCTANO <sup>a</sup>	1,0	≈-90	-0,201	1,18.10 <sup>-4</sup>
SEP2/n-OCTANO <sup>a</sup>	1,0	--	--	1,66.10 <sup>-4</sup>

<sup>a</sup> Referencia (4)

Para temperaturas superiores a la TMC el gradiente de concentración de unímeros con la temperatura se tomó con un valor próximo a cero, debido a que el copolímero en la disolución se encuentra totalmente disuelto en forma de unímeros. Por tanto su gradiente de concentración con la temperatura será nulo para temperaturas de valor superior a su respectiva TMC de la concentración de copolímero empleada.

$$dc^{(u)}/dT|_T = (M_{w\text{cop}}/1000) \left( -\Delta H^{\circ}/R \right) \left( 1/T^2 \right) \exp \left\{ (-\Delta S^{\circ}/R) + (\Delta H^{\circ}/RT) \right\} \quad (7)$$

donde  $c^{(u)}$  es la concentración de unímeros expresada en g.cm<sup>-3</sup>.

## ABSTRACT

The shape of the micelles of polystyrene-b-poly(ethylene/propylene) and polystyrene-b-poly(ethylene/butylene)-b-polystyrene in ketones has been investigated by means of light scattering and viscosimetry. The micelles of the different

systems studied show a cubic dependence between the weight-average molar mass and their (apparent) radius of gyration. For the same systems it has been found that the relationship between the hydrodynamic radius and the radius of gyration has a value close to 1,3. These two previous behaviors suggest that the micelles formed by the copolymers studied (diblock and triblock) in ketones are sphere-shaped. On the other hand, it has been found that one strong variation of the concentration of free-chains in an little interval of the temperature has an influence upon the so-called anomalous behavior in the micellar solutions.

## AGRADECIMIENTOS

R.S. agradece la colaboración prestada por postgrado de Ingeniería de Sistemas UIS (F. Ruíz y J.C. Escobar). R.S. agradece las facilidades prestadas por el Grupo Nuevos Materiales del Departamento de Química-Física de la Universidad del País Vasco (España).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Z. Tuzar, P. Kratochvíl, *Adv. colloid interface, Sci.*, Vol. 6: 201-, 1976.
2. R. A. Brown, A. J. Masters, C. Price, X. F. Yuan, *Comprehensive Polymer Science*, C. Booth y C. Price, Eds. Pergamon Press, Vol. 2 (Cap 6), Oxford, 1989.
3. J. R. Quintana, M. Villacampa, I. Katime, *R. Iberoam. Polim.*, 1 (1): 5-40, Bucaramanga, Colombia, 1992.
4. M. Villacampa, Tesis Doctotal, Universidad del País Vasco, 1992.
5. J. Mc Mahon, C. Price, *Eur. Polym. J.*, Vol. 27: 761-, 1991.
6. J. R. Quintana, M. Villacampa, R. A. Salazar, I. Katime, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, Vol. 88: 2739-, 1992.
7. J. R. Quintana, M. Villacampa, R. A. Salazar, I. Katime, *Makromol. Chem.*, Vol. 194: 2497-, 1993.
8. R. A. Salazar, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, 1994.
9. J. R. Quintana, R. A. Salazar, I. Katime, *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 196: 16525-1634, 1995.
10. J. R. Quintana, M. Villacampa, R. A. Salazar, I. Katime, *Macromolecules*, Vol. 28: 1025-1031, 1995.
11. J. R. Quintana, R. A. Salazar, I. Katime, *Micelización, Estudio termodinámico*, Ion, por publicar.
12. J. R. Quintana, R. A. Salazar, I. Katime, *Micelización, Estudio estructural*, Ion, por publicar.
13. J. R. Quintana, R. A. Salazar, I. Katime, *Macromolecules*, 27 (3): 665, 1994.
14. J. R. Quintana, M. Villacampa, R. A. Salazar, I. Katime, *J. Phys. Chem.*, Vol. 99: 3723-3731, 1995.
15. J. R. Quintana, R. A. Salazar, I. Katime, *Solubilización comportamiento térmico*, Ion, 16 (2) : 63-68, 2000.
16. R. A. Salazar, *Solubilización, Review...*, Revista Ion, 14 (1): 77-83, Junio, 1997.
17. J. R. Quintana, R. A. Salazar, I. Katime, *Teoría de solubilización*, Revista Ion, 14 (1): 71-75, 1997.
18. W. Mandema, H. Zeldenrust, C. A. Emeis, *Makromol Chem.*, Vol. 180: 1521-, 1979.
19. W. Mandema, H. Zeldenrust, C. A. Emeis, *Makromol Chem.*, Vol. 180: 2163-, 1979.
20. M. Dual, C. Picot, *Polymer*, Vol. 28: 798-, 1987.
21. C. Prince, N. Briggs, J. R. Quintana, R. B. Stubberfield, Robb, *Polymer Comm.*, Vol. 27: 292-, 1986.
22. A. Sicora, Z. Tuzar, *Makromol. Chem.*, Vol. 184: 2049-, 1983.
23. Z. Tuzar, P. Kratochvíl, *J. Colloid, Interfase Sci.*, Vol. 105: 372-, 1985.
24. N. Ahmad, M. Kaleem, S. Noor, *Colloid. & Polymer Sci.*, Vol. 261: 898-, 1983.
25. Z. Tuzar, J. Stehlicek, C. Konak, F. Lednicky, *Makromol. Chem.*, Vol. 189: 221-, 1988.
26. Z. Tuzar, A. Sikora, V. Petrus, P. Kratochvíl, *Makromol. Chem.*, Vol. 178: 2743-, 1977.
27. Z. Zhou, B. Chu, *Macromolecules*, Vol. 21: 2548-, 1988.
28. B. Millaud, C. Strazielle, *Makromol. Chem.*, Vol. 180: 441-, 1979.
29. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 64: 2716-, 1942.
30. E. O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 30: 1200-, 1938.
31. I. A. Katime, J. R. Quintana, *Comprehensive Polymer Science*, Booth, C. Price, C. Eds, Pergamon Press, 1 (Cap 5), Oxford, 1989.
32. M. Bohdanecky, J. Kovár, *Viscosity of Polymer Solutions*, Polymer Sci. library, A.D. Jenkins ed., Elsevier Scientific publishing Company, (Cap.3), New York, 1982.
33. C. Tanford, *Physical Chemistry of macromolecules*, John Wiley & Sons, New York, 1961.
34. N. A. Mazer, *Dynamic Light Scattering*, ed. Robert pecora, (Cap. 8), New York, 1985.
35. C. Y. Young, P. J. Missel, N. Mazer, G. B. Benedek, *Carey, J. Phys. Chem.*, Vol. 82: 1375-, 1978.