

COMPORTAMIENTO HIDRODINAMICO DE LAS MICELAS FORMADAS POR COPOLIMEROS DE BLOQUES EN DIFERENTES n-alcános

R. SALAZAR, M. VILLACAMPA, J. QUINTANA e I. KATIME
Profesor UIS, Facultad de Ingeniería Química,
Universidad Industrial de Santander (UIS),
Bucaramanga, Colombia, A.A. 678,
[email- rsalazar@.uis.edu.co](mailto:rsalazar@uis.edu.co)

Resumen

En este trabajo se estudian las micelas formadas por un copolímero dibloque de poliestireno-b-poli(etileno/propileno) (PS-b-PEB) en diferentes n-alcános, a diferentes temperaturas. Se determinaron las viscosidades intrínsecas y los pesos moleculares de las micelas, a partir de los cuales se calcularon los valores de los radios hidrodinámicos de las micelas en los n-alcános a diferentes temperaturas. Los valores de los radios hidrodinámicos obtenidos han sido muy similares para los diferentes n-alcános, independientemente de los pesos moleculares de las micelas. Sólo el n-hexano se desvía algo del comportamiento general. En cuanto a la influencia de la temperatura, el radio hidrodinámico permanece casi constante siempre que el equilibrio de micelización favorezca a las micelas.

INTRODUCCIÓN

Cuando un copolímero A-b-B se disuelve en un buen disolvente del bloque **A** pero precipitante del bloque **B** se forman micelas en la disolución. Estas micelas son de forma esférica y compacta ; su núcleo está constituido casi por completo por segmentos de la parte no soluble del copolímero (**B**), mientras que la corteza, constituida por bloques de **A**, está ampliamente solvatada, lo que permite la existencia de las micelas en la disolución de forma estable (1-15). Diferentes disolventes selectivos de **A** darán lugar a distintos tipos de interacciones con los segmentos de la corteza. El resultado de todo esto serán partículas con tamaños hidrodinámicos característicos. En este trabajo se analizan las micelas formadas por un copolímero poliestireno-b-poli(etileno-

analizan las micelas formadas por un copolímero poliestireno-b-poli(etileno-propileno)(PS-b-PEP) en diferentes n-alcános (n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, n-dodecano y n-hexadecano) a diferentes temperaturas.

Parte experimental

El copolímero utilizado para dicho estudio fue un copolímero dibloque de poliestireno-b-poli(etileno/propileno) designado con SEP1, con un peso molecular promedio en peso de $105.000 \text{ g.mol}^{-1}$ determinado por difusión de luz a láser en THF, posee una baja polidispersidad 1,1 determinado por cromatografía de exclusión de tamaños SEC y tiene un porcentaje de poliestireno del 33% determinado por espectroscopía de U.V. Los disolventes empleados fueron los n-alcános (n-hexano, n-heptano, n-decano, n-dodecano y n-hexadecano).

En la difusión de luz a láser 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 $12,55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.(28). 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.

Las soluciones micelares fueron preparadas disolviendo el copolímero en el respectivo n-alcáno entre 70-100 °C por un período 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 Heller (17) :

$$C / \eta_{sp} = 1 / [\eta] - k_f C \quad (1)$$

$$C / (\ln \eta_r) = 1 / [\eta] + k_f' C \quad (2)$$

La difusión de luz para una solución polimérica puede ser expresada por (1):

$$KC / \Delta R(\Theta) = (1 / M_w)(1 + \{16 \pi^2 n_o^2 < R_g >^2 \text{ sen}^2(\Theta / 2)\} / 3 \lambda_o^2 + \dots) + 2 A_2 C \quad (3)$$

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, $< R_g >^2$ el radio de giro cuadrático medio, n_o el índice de refracción del disolvente, λ_o la longitud de onda en el vacío y A_2 el segundo coeficiente del 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_o). El incremento del índice de refracción de las soluciones de copolímero fueron medidos a 632,8 nm usando un refractómetro diferencial Brice Phoenix.

Resultados y discusión

Se ha empleado como técnica experimental la viscosimetría, que nos permite calcular la viscosidad intrínseca mediante el uso de las ecuaciones de Heller

(17), debido a que para estos sistemas las relaciones de Huggins y Kramemer no extrapolan a iguales valores como consecuencia de la asociación y alta viscosidad relativa existentes en el sistema. A partir de estos valores de viscosidad intrínseca y los pesos moleculares obtenidos previamente por difusión de luz, se pueden calcular los valores de los radios hidrodinámicos de las micelas si consideramos a éstas como esferas. Para ello empleamos la ecuación de Einstein (17) :

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

Siendo N_A el número de Avogadro, R_h ó R_η 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).

En las tablas 1-5 se muestra los valores obtenidos de los radios hidrodinámicos junto con los pesos moleculares promedio en peso y los valores de las respectivas viscosidades intrínsecas para los diferentes sistemas a diferentes temperaturas. Como se puede apreciar los valores obtenidos de los radios hidrodinámicos han sido muy similares para los n-alcános, independientemente de los pesos moleculares de las micelas. Sólo el n-hexano se desvía algo del comportamiento general (valores inferiores). Respecto a la influencia de la temperatura, se puede observar que los valores del radio hidrodinámico permanecen casi constantes siempre que el equilibrio de micelización favorezca a las micelas (tabla 6). En la figura 1 se muestra los radios hidrodinámicos en función de la temperatura para disoluciones de n-dodecano. Como se puede apreciar los valores de los radios hidrodinámicos permanecen casi constantes hasta los 55 °C después de los cuales la concentración de unímeros en la disolución se hace importante (no despreciable) con respecto a la concentración total de copolímero y el equilibrio micela-unímeros se

desplaza hacia los unímeros. Por tanto los valores de los pesos moleculares determinados por difusión de luz para estas condiciones son aparentes y de menor valor a los que realmente tendría las micelas, debido a que se está asumiendo que la concentración en peso de micelas es igual a la concentración total del copolímero en la solución. Esto hace que el valor del radio hidrodinámico calculado mediante la ecuación de Einstein (en función de M_w) sea también de menor valor al radio hidrodinámico real. En conclusión, se puede asumir que el radio hidrodinámico de las micelas permanece casi constante en función de la temperatura, especialmente cuando el equilibrio micela-unímero se encuentre desplazado hacia las micelas.

Tabla 1. Valores de la viscosidad intrínseca, peso molecular y radio hidrodinámico de las micelas formadas en los n-alcános a 25 °C.

Sistema a 25°C	η (cm ³ .g ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	R_h Å
SEP1/n-hexano _a	81	5.7	418
SEP1/n-heptano _a	90	6.8	460
SEP1/n-octano _a	88	6.9	458
SEP1/n-decano _a	86	7.6	470
SEP1/n-dodecano _a	82	7.7	465
SEP1/n-hexadecano _a	66	9.7	466

a. referencia (13)

Tabla 2. Valores de la viscosidad intrínseca, peso molecular y radio hidrodinámico de las micelas formadas en los n-alcános a 40 °C.

Sistema a 40°C	η (cm ³ .g ⁻¹)	M _w (g.mol ⁻¹)	R _h Å
SEP1/n-hexano	80	6.0	424
SEP1/n-heptano	94	6.5	459
SEP1/n-octano	87	6.6	450
SEP1/n-decano	81	7.4	456
SEP1/n-dodecano	83	7.6	464
SEP1/n-hexadecano	64	9.6	460

Tabla 3. Valores de la viscosidad intrínseca, peso molecular y radio hidrodinámico de las micelas formadas en los n-alcános a 55 °C.

Sistema a 55°C	η (cm ³ .g ⁻¹)	M _w (g.mol ⁻¹)	R _h Å
SEP1/n-hexano	84	5.9	428
SEP1/n-heptano	87	5.8	430
SEP1/n-octano	85	5.9	430
SEP1/n-decano	82	7.0	449
SEP1/n-dodecano	81	7.1	450
SEP1/n-hexadecano	64	9.2	453

Tabla 4. Valores de la viscosidad intrínseca, peso molecular y radio hidrodinámico de las micelas formadas en los n-alcános a 70 °C.

Sistema a 70°C	η (cm ³ .g ⁻¹)	M _w (g.mol ⁻¹) .10 ⁻⁶	R _h Å
SEP1/n-hexano	-	5.6	-
SEP1/n-heptano	86	4.3	388
SEP1/n-octano	92	4.2	394
SEP1/n-decano	88	5.2	417
SEP1/n-dodecano	83	6.2	434
SEP1/n-hexadecano	63	9.0	448

Tabla 5. Valores de la viscosidad intrínseca, peso molecular y radio hidrodinámico de las micelas formadas en los n-alcános a 85 °C.

Sistema a 85°C	η (cm ³ .g ⁻¹)	M _w (g.mol ⁻¹) .10 ⁻⁶	R _h Å
SEP1/n-hexano	-	4.8	-
SEP1/n-heptano	94	2.9	350
SEP1/n-octano	93	2.1	314
SEP1/n-decano	91	2.5	330
SEP1/n-dodecano	84	4.0	376
SEP1/n-hexadecano	62	9.0	446

Tabla 6. Valores de concentraciones micelares críticas ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) para el copolímero dibloque de poliestireno-b-poli(etileno/propileno) de $M_w = 105000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en n-alcános a 25°C y 85°C .

Sistema	cmc (25°C)	Cmc (85°C)
n-hexano ^a	$3.0\cdot 10^{-7}$	$1.0\cdot 10^{-6}$
n-heptano ^a	$1.1\cdot 10^{-7}$	$6.6\cdot 10^{-6}$
n-octano ^a	$6.3\cdot 10^{-9}$	$2.5\cdot 10^{-4}$
n-decano ^a	$2.4\cdot 10^{-9}$	$1.1\cdot 10^{-4}$
n-dodecano ^a	$6.4\cdot 10^{-10}$	$3.3\cdot 10^{-5}$
n-hexadecano ^a	--	$2.7\cdot 10^{-6}$

a. referencia (13)

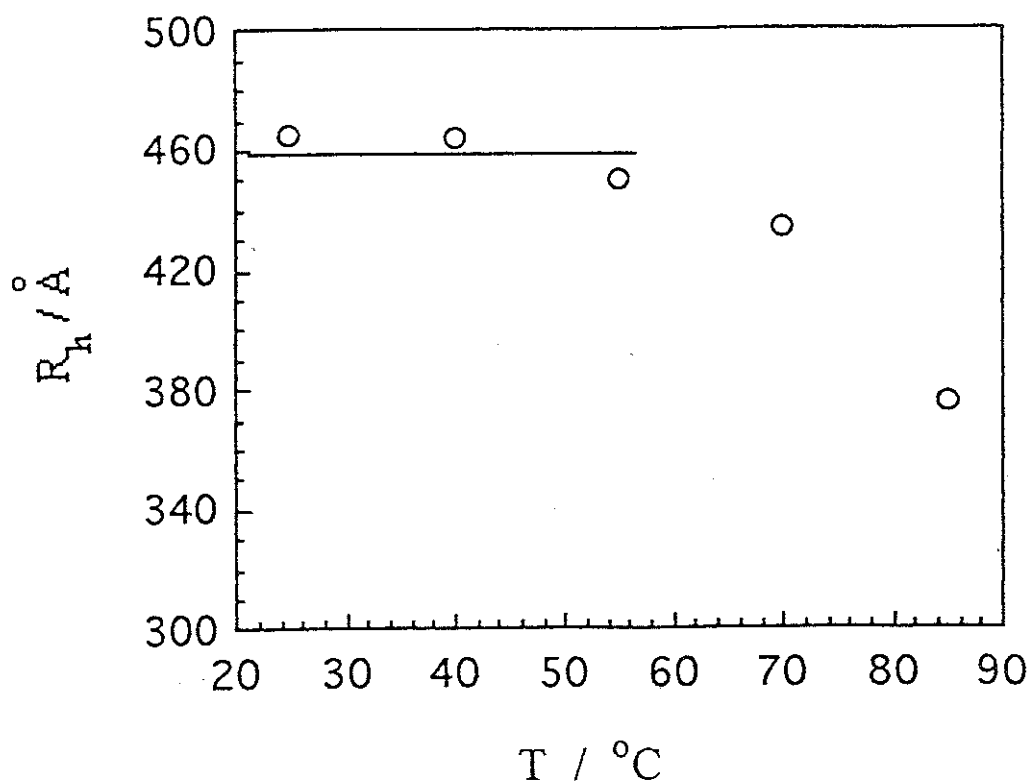


Figura 1. Dependencia del radio hidrodinámico de las micelas en función de la temperatura para el sistema SEP1/n-hexano.

AGRADECIMIENTOS

R.S. agradece la colaboración prestada por postgrado de Ing. 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).

ABSTRACT

This is a report on micelles formed by polystyrene-b-poly (ethylene/propylene) block copolymers that were studied in different n-alkanes at different temperatures. Intrinsic viscosities and molecular weights of the micelles were determined to calculate the values of hydrodynamic radius of the micelles in n-alkanes at different temperatures. The obtained values of hydrodynamic radius have been quite similar for different alkanes, independently from molecular weights of the micelles. n-hexane is the only one to be somewhat deviated from the general behavior. Finally as far as temperature influence is concerned. The hydrodynamic radius remains almost constant as long as the micellation equilibrium favors micelles.

REFERENCIAS

1. Z. Tuzar, P. Kratochvíl, Adv. Colloid Interface, Sci. **6**, 201 (1976).
2. R.A. Brown, A.J. Masters, C. Price, X.F. Yuan, en "Comprehensive Polymer Science", vol 2, C. Booth y C. Price, Eds., Pergamon Press, Oxford 1989, Cap 6.
3. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, R. Iberoam. Polim., **1** (1): 5-40, Sept., Bucaramanga, Colombia, (1992).
4. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, Macromolecules, **25**, 3195, (1992).
5. R.A. Salazar "Tesis Doctotal", Universidad del País Vasco, Febrero de 1994.
6. Z. Tuzar, V. Petrus y P.Kratochvíl. Makromol. Chem., **175**, 3181 (1974).

7. J.R. Quintana, M. Villacampa, R.A. Salazar e I. Katime, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **88**, 2739 (1992).
8. J.R. Quintana, R.A. Salazar, M. Villacampa e I. Katime *Makromol. Chem.* **194**, 2497 (1993).
9. J.R. Quintana, R.A. Salazar e I. Katime, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 16525-1634 (1995).
10. J.R. Quintana, M. Villacampa, R.A. Salazar e I. Katime, *Macromolecules*, **28**, 1025-1031, 1995.
11. R.A. Salazar, J.R. Quintana, I. Katime, *Micelización, Micelización LS y Viscosimetría...*, Ion, por publicar.
12. R.A. Salazar, J.R. Quintana, I. Katime, *Micelización, Estudio termodinámico...*, Ion, por publicar.
13. M. Villacampa, J.R. Quintana, R.A. Salazar e I. Katime, *Simposio Iberoamericano de Polímeros*, Pag. 367, Vigo, España, Junio, 1992.
14. J.R. Quintana, M. Villacampa, R.A. Salazar e I. Katime, *Journal Phys. Chem.*, **99**, 3723-3731, (1995).
15. J.R. Quintana, R.A. Salazar e I. Katime, *Macromolecules*, **27** (3), 665, (1994).
16. M. Villacampa, "Tesis Doctoral", Universidad del País Vasco, Julio de (1992).
17. M. Bohdanecky y J. Kovár, "Viscosity of Polymer Solutions", *Polymer Sci. Library*, A.D. Jenkins ed., Elsevier Scientific Publishing Company, NY, Cap.3 1982.