

SOLUBILIZACION DE HOMOPOLIMEROS POR MICELAS DE COPOLIMEROS DE BLOQUE EN LIQUIDOS ORGANICOS. SEMI-TEORIA.

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

* Escuela de Ingeniería Química,
U.I.S., Bucaramanga, Colombia, S.A., A.A. 678, Fág. 57/97/6350540

RESUMEN

En este artículo se presenta una semi-teoría la cual se ajusta de forma satisfactoria a los resultados experimentales del comportamiento del fenómeno de solubilización de homopolímeros por micelas de copolímeros de bloque en líquidos orgánicos. Esta semi-teoría basada en parte en relaciones empíricas predice la respectiva relación de solubilización homopolímero/copolímero. También se presenta el factor o índice de solubilización (α), el cual es una forma de cuantificar la solubilización y está definido como el logaritmo decimal del peso molecular máximo de homopolímero para el cual un sistema (copolímero/disolvente) es capaz de solubilizar una determinada cantidad de homopolímero, la cual es expresada como capacidad de solubilización (relación H/C, en peso).

INTRODUCCION

Micelas polimoleculares de forma esférica son usualmente formadas en soluciones diluidas de copolímeros en disolventes selectivos que favorece termodinámicamente a un bloque y al mismo tiempo desfavorece al otro bloque (1-4). Cada micela consiste de un corazón compacto de segmentos de cadena de bloques insolubles rodeados por una corteza de segmentos de cadena de bloques solubles (1-9). El fenómeno de micelización de copolímeros de bloque en disolventes selectivos ha sido considerado similarmente a los surfactantes convencionales. También las micelas de los copolímeros de bloque tienen la habilidad de solubilizar. El término solubilización es usado de acuerdo a la definición sugerida por Attwood y Florence (10): "la preparación de una solución isotrópica y termodinámicamente estable de una sustancia insoluble o ligeramente soluble en un disolvente dado mediante la introducción de un compuesto o componente anfifílico".

El fenómeno de solubilización ha sido estudiado en detalle para la solubilización de sustancias de bajo peso molecular utilizando surfactantes (10-12) y copolímeros (8-17). Sin embargo existen pocos estudios sobre la solubilización de homopolímeros por micelas de copolímeros de bloque en soluciones diluidas (23-43). No existiendo (para este caso en especial) una teoría que explique y respalde los resultados experimentales que siguen determinados

comportamientos propios de dicho fenómeno. Quintana et al. (38-39) reportan expresiones de la capacidad de solubilización del poliisobutileno utilizando copolímeros de bloque en líquidos orgánicos. Tal capacidad de solubilización se caracteriza por la siguiente expresión:

$$H/C = a (M_{wHom})^b \quad [1]$$

donde H/C es la relación en peso de homopolímero por peso de copolímero necesaria para la solubilización, M_{wHom} es el peso molecular promedio en peso del homopolímero, a y b son las constantes características del fenómeno de solubilización, de valor positivo y negativo respectivamente. En el presente artículo se reporta una semi-teoría basada fundamentalmente en relaciones empíricas para predecir dicho comportamiento. Dichas relaciones empíricas están basadas en parámetros termodinámicos característicos de los sistemas utilizados. En concreto la semi-teoría predice la capacidad de solubilización de los copolímeros de bloque para con los homopolímeros en líquidos orgánicos.

RESULTADOS Y DISCUSION

La utilización de los valores de las diferentes constantes de solubilización a y b no son adecuadas para fines comparativos entre diferentes sistemas, debido a que una pequeña variación (error

experimental) de la constante b influiría fuertemente en el valor de la constante a . Una forma más fiable para cuantificar la solubilización de un sistema es la expresión que surge de estas dos mismas constantes, la cual es definida como el índice o factor de solubilización α y representa el logaritmo decimal del peso molecular máximo (promedio en peso) de homopolímero para el cual un sistema (copolímero/disolvente) es capaz de solubilizar una determinada cantidad de homopolímero, la cual es expresada como capacidad de solubilización (relación H/C, en peso). Este factor de solubilización se expresaría de la siguiente forma (40).

$$\alpha = \log(M_{w\text{Hom}})_{\text{máx.}} \text{ para una capacidad (H/C) dada} \quad [2]$$

$$\alpha = \alpha_0 + b^{-1} \log(H/C) \quad [3]$$

donde α_0 es el factor o índice de solubilización para una cantidad de solubilización del 100% en peso y viene dada por:

$$\alpha_0 = (-\log a)/b \quad [4]$$

Por otra parte a partir de los datos experimentales (40) se ha encontrado una relación empírica entre la constante de solubilización b y la entalpía estándar del proceso de micelización ΔH° del sistema copolímero/disolvente (figura 1). Dicha expresión empírica es (40):

$$b \approx C_2 (\Delta H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad [5]$$

Donde $C_2 = 0,01 \text{ kJ}^{-1} \cdot \text{mol}$. También por otra parte (semi-teoría) se ha llegado a expresiones similares relacionando diferentes ecuaciones termodinámicas (40):

Constante de solubilización b .

$$b \approx -B b' / 2,3 \quad [6]$$

donde:

$$B \approx -1,91 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$b' = \Delta H^\circ / R$$

R = la constante universal de los gases.

Constante de solubilización a .

$$a = \exp \{ \ln(H) - b' (C_1 + A) - a' + \ln [1 - W^{(m)}] \} \quad [7]$$

donde:

H = concentración de homopolímero en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

$$C_1 = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

A = parámetro indicativo de la calidad termodinámica homopolímero/disolvente (ordenada en el origen de $1/T_p$ frente al $\log M_{w\text{Hom}}$, para un $H = \text{cte.}$ y un intervalo de $M_{w\text{Hom}}$, T_p es la temperatura de agregación (37,40)).

$$a' = - \{ \ln(1000/M_{w\text{cop}}) + \Delta S^\circ / R \}$$

$M_{w\text{cop}}$ = peso molecular del copolímero

$W^{(m)} \approx 0,9990$ (fracción en peso de micelas para disolventes muy selectivos o concentraciones altas)

El valor del parámetro a de acuerdo con la ecuación [7] depende de la concentración del homopolímero, pero ésta influencia es pequeña para un intervalo de concentraciones de homopolímero, pudiéndose considerar la constante a independiente de la concentración del homopolímero. Esta muy leve dependencia de la concentración del homopolímero sobre la constante a nos sugiere que en las representaciones de la concentración de saturación de homopolímero frente a la concentración de copolímero necesario para la solubilización, la pendiente no es genuinamente lineal. Este hecho se ha observado experimentalmente (40), sin embargo las curva de las representaciones (H frente a C) son tan leves que se pueden considerar como líneas rectas. Por este motivo se ha considerado que la cantidad de copolímero necesaria para la solubilización es directamente proporcional a la cantidad de homopolímero a solubilizar de un determinado peso molecular.

Índice o factor de solubilización α_0 .

$$\alpha_0 = (A - \Delta S^\circ \Delta H^{\circ-1} + K') / (-B) \quad [8]$$

donde:

$$K' = \{ -\ln(1000/M_{w\text{cop}}) - \ln(H) + \Delta H^\circ C_1 R^{-1} - \ln [1 - W^{(m)}] \} R \Delta H^{\circ-1}$$

Según la ecuación [8] desde un punto de vista termodinámico, el fenómeno de solubilización se encuentra favorecido tanto por la mejora en la calidad termodinámica del disolvente/homopolímero, como por la termodinámica de micelización del copolímero de bloque utilizado. Siendo la entalpía y la entropía de micelización favorable y desfavorable respectivamente para el proceso de solubilización, de forma similar al proceso de micelización. El parámetro A es de valor positivo y es mayor cuanto mejor es la calidad termodinámica

homopolímero/disolvente (40). La posible influencia de la concentración del homopolímero (H) en el factor de solubilización es despreciable debido a que es contrarrestado por el mismo parámetro A, no dependiendo dicho factor α_0 de la concentración de homopolímero utilizada (40).

En la tabla 1, se presenta los valores obtenidos para las constantes a, b, y α_0 obtenidos experimentalmente (40) y por las ecuaciones

propuestas para diferentes sistemas copolímero/homopolímero/disolvente (40). Como se puede apreciar en dicha tabla, los valores obtenidos por estas ecuaciones propuestas son comparables con los valores obtenidos experimentalmente, obteniéndose un porcentaje de error promedio inferior al 10%.

Tabla 1. Valores de las constantes de solubilización a y b, y el índice de solubilización, α_0 , para diferentes sistemas (sistemas estudiados y sistemas reportados en literatura).

Sistema COP/DISOL/HOM ($M_{W COP}$ /(g.mol ⁻¹))	M_{W homopolímero (g.mol ⁻¹)	a Exp.	a Cal.	b Exp.	b Cal.	α_0 Exp. Ec.[2]	α_0 Cal. ref.
SB/DMF/PB ($M_{W COP}=46000$)	PB/23000	-	-	-	-	-	- *
SEP1/PPK/PIB ($M_{W COP}=105000$)	EP/68252	$6,84 \cdot 10^{11}$	$5,99 \cdot 10^{11}$	-2,86	-2,84	4,14	4,14 **
SEP2/MIK/PIB ($M_{W COP}=145000$)	EP/94250	$4,37 \cdot 10^{12}$	$1,02 \cdot 10^{13}$	-3,09	-3,18	4,09	4,09 **
SEP1/MIK/PIB ($M_{W COP}=105000$)	EP/68252	$9,72 \cdot 10^{11}$	$4,67 \cdot 10^{11}$	-2,97	-2,92	4,03	4,00 **
SEP1/MIBK/PIB ($M_{W COP}=105000$)	EP/68252	$2,12 \cdot 10^{12}$	$5,04 \cdot 10^{12}$	-3,14	-3,23	-3,92	-3,93 **
SEP1/EEK/PIB ($M_{W COP}=105000$)	EP/68252	$1,12 \cdot 10^{12}$	$1,92 \cdot 10^{12}$	-3,12	-3,18	3,86	3,86 **
SEP1/MPK/PIB ($M_{W COP}=105000$)	EP/68252	$1,83 \cdot 10^{12}$	$2,64 \cdot 10^{12}$	-3,22	-3,25	3,81	3,82 **
SEBS3/MIK/PIB ($M_{W COP}=260000$)	EB/182000	$3,33 \cdot 10^8$	$4,26 \cdot 10^8$	-2,23	-1,92	3,82	3,86 **
SEBS2/MIK/PIB ($M_{W COP}=87250$)	EB/59330	$7,84 \cdot 10^7$	-	-	-	-	- **
SEBS2/MIBK/PIB ($M_{W COP}=87250$)	EB/59330	$4,95 \cdot 10^7$	$8,71 \cdot 10^6$	-2,09	-1,89	3,68	3,67 **
SEBS1/MIBK/PIB ($M_{W COP}=60700$)	EB/42500	$4,55 \cdot 10^7$	$3,56 \cdot 10^7$	-2,12	-2,09	3,61	3,61 **
SEP/ABL/PS ($M_{W COP}=103000$)	PS/67000	1202	-	-1,03	-	2,99	- ***
SB/HEPT/PS ($M_{W COP}=46000$)	PS/23000	170	-	-0,82	$\approx -0,9$	2,77	- **

(*) referencia 40, (**) referencia 28, (***) referencia 29

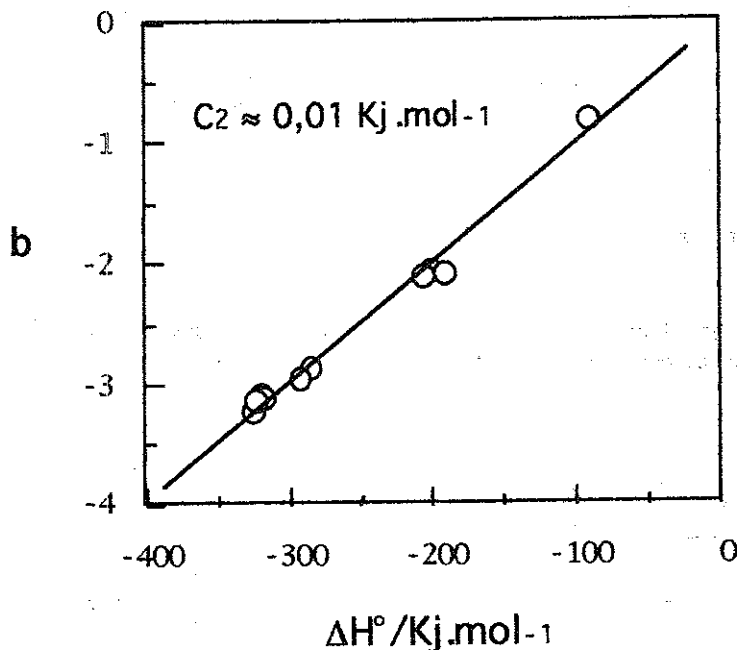


Figura 1. Dependencia lineal de la constante característica b del proceso de la solubilización de homopolímeros en función de la entalpía de Miscelización. $b \approx C_2 \cdot (\Delta H^\circ \text{cop})$ donde $C_2 \approx 0,01 \text{ kJ}^{-1} \text{ mol}$

ABSTRACT

This article presents a semi-theory that satisfactorily matches the experimental results of the behavior of the solubilization phenomenon of homopolymers by block-copolymer micelles in organic liquids. This semi-theory, partially based on empirical relationships, forecasts the respective relationship of solubilization homopolymer/copolymer. It also presents the factor or index of solubilization (a), which is a way of quantifying the solubilization and is defined as the decimal logarithm of the maximum molecular weight of homopolymer for which a system (copolymer/solvent) can solubilize a specific amount of homopolymer, which is expressed as the capacity of solubilization (relation H/C , in weight).

Key words: Solubilization, Micelles, Block-copolymers

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).

BIBLIOGRAFIA

1. J. McMahon y C. Price, Eur Polym. J., 27, 761, 1991.
2. Z. Tuzar, P. Kratochvíl, Adv. Colloid Interface, Sci. 6, 201, 1976.
3. 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.
4. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, R. Iberoam. Polim., 1 (1): 5-40, Sept., Bucaramanga, Colombia,

- 1992.
5. J.R. Quintana, M. Villacampa, R.A. Salazar* e I. Katime *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **88**, 2739 1992.
 6. J.R. Quintana, M. Villacampa, R.A. Salazar* e I. Katime, *Macromolecules*, **28**, 1025-1031, 1995.
 7. R.A. Salazar*, J.R. Quintana, I. Katime, *Micelización, Micelización LS y Viscosimetría...*, Ion, por publicar.
 8. R.A. Salazar*, J.R. Quintana, I. Katime, *Micelización, Estudio termodinámico...*, Ion, por publicar.
 9. R.A. Salazar*, J.R. Quintana, I. Katime, *Micelización, Estudio estructural...*, Ion, por publicar.
 10. D. Attwood, A.T. Florence, "Surfactant Systems their Chemistry, Pharmacy and Biology", Chapman and Hall, London 1983.
 11. M.E.L. Mc Bain, E. Hutchinson, "Solubilización and related Phenomena", Academic, New York, 1955.
 12. T. Nakagawa, en "Nonionic Surfactants, Physical Chemistry", M.J. Schick, Ed., Marcel Dekker, New York 1966, Cap. 17.
 13. R.A. Mackay, en "Nonionic Surfactants, Physical Chemistry", M.J. Schick, Ed., Marcel Dekker, New York 1966, Cap.6.
 14. R. Nagarajan, M. Barry y E. Ruckenstein, *Langmuir*, **2**, 210, 1986.
 15. R. Nagarajan y C. Ganesh, *Macromolecules*, **22**, 4312, 1989.
 16. D. Kiserow, K. Prochazka, C. Ramireddy, Z. Tuzar, P. Munk y S.E. Webber. *Macromolecules*, **25**, 461, 1992.
 17. Z. Gao, A. Desjardins y A. Eisenberg. *Macromolecules*, **25**, 1300, 1992.
 18. K.A. Cogan, y A.P. Gast, *Macromolecules*, **23**, 745, 1990.
 19. P.N. Huter, J. Scheutjens y T.A. Hatton, *Macromolecules*, **26**, 5030, 1993.
 20. K.A. Cogan y F.A. Leermaker, *Langmuir*, **8**, 429, 1992.
 21. N. Dan y M. Tirrell, *Macromolecules*, **26**, 637, 1993.
 22. G. Wu, Z. Zhou, y B. Chu, *Macromolecules* **26**, 2117, 1993.
 23. A. Skolios, P. Helffer y Y. Gallot, *Makromol Chem.*, **148**, 305, 1971.
 24. G.E. Malou y W.M. Wittbrodt, *Macromolecules*, **1**, 260, 1968.
 25. Z. Tuzar y P. Kratochvíl, *Makromol Chem.*, **170**, 177, 1973.
 26. T. Inone, T. Soen, T. Hashimoto y H. Kawai, en S.L. Aggarwal (Ed.), "Block Polymers", Plenum Press, New York, London, P53, 1970.
 27. Z. Tuzar, P. Bahadur y P. Kratochvíl, *Makromol. Chem.* **182**, 1751, 1981.
 28. L. Orlanli, P. Bahadur y G. Riess, *Can. J. Chem*, **63**, 2691, 1985.
 29. C. Price y R.B. Stubbersfield. *Eur. Polym. J.*, **23**, No 2, 177, 1987.
 30. D.A. Ylitalo, A.S. Yeung y C.W. Frank, *Photochem. Processes Organ. Mol. Syst.*, Proc. Meml. Conf., Págs. 295-312, 561-562, (pub. 1991). Ref. Chemical Abstracts 195282n, Mayo, 1992.
 31. A. Halperin, *Macromolecules*, **22**, 3806, 1989.
 32. Z. Tuzar, V. Petrus y P. Kratochvíl, 4th Discussion conference on Macromolecules, Heterogeneities in Polymers, Mariánské Lázně, Chechoslovakia, September, Abstract C30, 1974.
 33. Z. Tuzar y P. Kratochvíl, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **6**, 201, 1976.
 34. G. Riess, P. Bahadur, y G. Hurtrez "Encyclopedia Polymer Science and Engineering". Vol. 2, 2nd ed. John Wiley and Sons., p. 370, 1985.
 35. P. Bahadur, *Journal of Surface Science and Technology*, Vol 1, Julio; ENS. de Chimie, University, Mulhouse, France, 1985.
 36. R.A. Brown, A.J. Masters, C. Price y Xue Feng Yuan. "Comprehensive Polymer Science", ed C. Booth, University of Manchester, U.K. Cap. 6, Pág. 155-198, 1988.
 37. J.R. Quintana, R.A. Salazar*, M. Villacampa e I. Katime *Makromol. Chem.*, **194**, 2497, 1993.
 38. J.R. Quintana, M. Villacampa, R.A. Salazar* e I. Katime, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3723-3731, 1995.
 39. J.R. Quintana, R.A. Salazar* e I. Katime, *Macromolecules*, **27** (3), 665, 1994.
 40. R.A. Salazar*, "Tesis Doctoral", Universidad del País Vasco, Febrero de 1994.
 41. J.R. Quintana, M. Villacampa, R.A. Salazar* e I. Katime, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3723-3731, 1995.
 42. R.A. Salazar*, *Solubilización comportamiento termodinámico...*, Revista Ion, por publicar.
 43. R.A. Salazar*, *Solubilización, Review...*, Revista Ion., por publicar.