

# CARACTERIZACION DEL FENOMENO DE SOLUBILIZACION EN SISTEMAS: HOMOPOLIMERO/COPOLIMERO-DE-BLOQUE/DISOLVENTE-ORGANICO.

R. A. SALAZAR\*

\* Escuela de Ingeniería Química.

U.I.S., Bucaramanga, Colombia, S.A., A.A. 678, FÁx. 57/97/6350540

## RESUMEN

En este artículo se reporta un completo estudio acerca de las características del fenómeno de solubilización en sistemas homopolímero/copolímero-de-bloque/disolvente-orgánico. Dicho estudio contempla tanto las características ya conocidas, como las halladas en nuestros recientes trabajos.

## INTRODUCCIÓN

Los copolímeros de bloque y de injerto se caracterizan al igual que los agentes de actividad superficial por presentar en su molécula dos partes químicamente diferentes. Cada una de estas partes presenta diferente comportamiento al entrar en contacto con un disolvente selectivo, coexistiendo dos comportamientos en una misma molécula; uno de naturaleza fóbica y otro de naturaleza fílica hacia el disolvente. Esta doble naturaleza es la responsable de la existencia de fenómenos de superficie activa, tales como la micelización y la solubilización.

La micelización es un fenómeno de superficie activa en la cual dichos compuestos anfífilicos originan en solución procesos de asociación que dan lugar a la formación de macroestructuras denominadas micelas. Han sido numerosos los estudios de micelización en disoluciones diluidas y concentradas tanto para surfactantes (1-2) como para copolímeros (3-12).

Attwood y Florence (1) definen la solubilización como "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 anfífilico". También el fenómeno de la solubilización ha sido estudiado en detalle para disolventes orgánicos en disoluciones acuosas de surfactantes (1-2) y copolímeros (13-24). Por otra parte estudios teóricos y experimentales han demostrado que el fenómeno de la solubilización se puede observar también empleando copolímeros de bloque para la solubilización de homopolímeros tanto en estado sólido (25-29) (miscibilidad) como en disolución (3-5,30-43). En el presente artículo expondremos las características más comunes del fenómeno de la solubilización de homopolímeros por micelas de copolímeros de bloque en disolventes orgánicos.

## DISCUSIÓN

En trabajos experimentales (30-37,43-47) y recopilaciones (3-5,39-42) acerca de la solubilización de homopolímeros de igual naturaleza que el correspondiente bloque compatible del copolímero y utilizando copolímeros de bloque en disolventes selectivos (orgánicos), se puede distinguir dos situaciones; solubilización transparente y solubilización opaca. Cada una de las cuales presentan diferentes características.

### Solubilización opaca.

Cuando se utilizan homopolímeros de mayor peso molecular al bloque compatible del copolímero (3-5,30,32-34,39-42) o cuando la cantidad de homopolímero de cualquier peso molecular supera el límite de saturación (30,34-36,43):

- Las soluciones son de aspecto turbio y el homopolímero forma gotas grandes parcialmente estabilizadas en la solución por moléculas de copolímero. La cantidad de copolímero que estabiliza estas gotas es muy pequeña comparada con la utilizada en la solución (32-34).
- Estas gotas grandes coexisten (32-34) con las micelas del copolímero. En el caso de que el homopolímero sea de menor peso molecular que el bloque compatible del copolímero, estas gotas grandes estarían formadas principalmente por el homopolímero en exceso, y el homopolímero restante se mantendría solubilizado dentro de los núcleos de las micelas.
- Las gotas grandes tienen pesos moleculares altos (32) entre  $7.10^9$ - $1.10^{10}$  g mol<sup>-1</sup> y sus diámetros (32-34) son del orden de 1000-4000 Å, análogamente a las emulsiones (microemulsiones y macroemulsiones).

- Tuzar y Kratochvíl (32) han reportado fenómenos de cosolencia entre moléculas del copolímero y el homopolímero para una temperatura determinada. Para dicha temperatura el homopolímero en ausencia del copolímero forma agregados y en presencia del copolímero permanece disuelto en la solución, análogamente al caso de un polímero en una mezcla de disolventes (50).
  - Tuzar y Kratochvíl (32), mediante resultados viscosimétricos encuentran que variando el grado de selectividad del disolvente (más precipitante para el homopolímero) los valores de las viscosidades intrínsecas disminuyen a valores muy bajos, indicando la extraordinaria compactación de las partículas.
- Solubilización transparente.**
- Cuando se utilizan homopolímeros menores al bloque compatible del copolímero hasta una cantidad determinada de saturación (3-5,30,34-36,39-49), la cual constituye el límite de Solubilización:
- Las soluciones micelares son transparentes (30-34,49) al igual que las soluciones micelares sin homopolímero, ocurriendo una Solubilización verdadera (estable). Estando el homopolímero introducido dentro de los núcleos de las micelas.
  - Las micelas conteniendo homopolímero en soluciones diluidas conservan su forma esférica (31-36,49).
  - La adición del homopolímero provoca que el peso molecular (46,49), número de agregación (N) (38,46,49), radio de giro (Rg) (34,46,49) y radio hidrodinámico (Rh) (35,46,49) de las micelas aumenten, siguiendo una dependencia exponencial en función del porcentaje de homopolímero utilizado en la mezcla. El radio hidrodinámico además de aumentar con la cantidad solubilizada aumenta con el peso molecular del homopolímero (35-46). Similar dependencia con respecto al peso molecular del homopolímero fue encontrada para los demás parámetros moleculares (Mw, N, Rg) de la micela (46).
  - la cantidad solubilizada de homopolímero (límite de Solubilización) para una determinada cantidad de homopolímero disminuye fuertemente con el peso molecular del homopolímero (5,22-23,43-45,49).
  - Algunos autores (4-41,44-45,49) afirman que la capacidad de Solubilización o límite de Solubilización (H/C) depende de las características del copolímero de bloque, homopolímero, naturaleza del disolvente, concentración del copolímero de bloque y temperatura (40-41).
- La concentración en peso del homopolímero solubilizado es directamente proporcional a la concentración en peso de copolímero de bloque (5,36,43-45,49)
  - Tuzar et al. (34) predicen comportamientos anómalos para sistemas homopolímero/copolímero/ disolvente o copolímero(no-soluble)/copolímero/disolvente. Posteriormente dichos comportamientos anómalos fueron confirmados (46-47,49), dependiendo principalmente dicho comportamiento de cinco factores : (47,49) i) la concentración total de la solución utilizando la misma composición, ii) el peso molecular del homopolímero, iii) el porcentaje de homopolímero en la solución, iv) la polidispersidad del homopolímero y v) el peso molecular del bloque del copolímero que forma el núcleo de la micela.
  - Algunos autores (47,49) reportan para determinados sistemas comportamientos anómalos secuenciales para un intervalo de temperatura dado. Dicho comportamiento se presenta en el límite de solubilización y puede sugerir solubilizaciones parciales dentro del intervalo de temperaturas donde aparece dicho fenómeno.
  - Quintana et al. (15) sugieren que puede ser solubilizado un homopolímero por copolímeros de bloque de naturaleza química diferente, pero con uno de los bloques necesariamente compatible con el homopolímero. Dichas sugerencias fueron comprobadas en posteriores trabajos (43-49).
  - Harperin (38). sugiere tratamientos teóricos (análogos a las soluciones micelares (51-52) ) para la predicción de las dimensiones micelares conteniendo un homopolímero y utilizando copolímeros de bloque. Dichos tratamientos sólo son aplicables para casos muy extremos (núcleo >>> corona ó corona >>> núcleo), los cuales difícilmente se presentan en la realidad.
  - Ylitalo et al. (37) mediante espectroscopia de fluorescencia y mediante una síntesis (53) en la cual se lograba que fuera injertado en cada extremo de la cadena del homopolímero un grupo pireno (Py-PH-Py). Observaron que la ciclización (cuando los extremos del homopolímero etiquetado se unen) de las moléculas del homopolímero se producía sólo en la fase dispersa (fuera de las micelas). Dicha razón de ciclización podía ser medida o cuantificada mediante la relación de intensidad excímero/monómero (IE/IM). Por consiguiente la relación entre las intensidades de los picos del excímero y monómero podría relacionarse con la cantidad de homopolímero en las fases (dentro y fuera de las micelas), siendo también una técnica adecuada para

dicho estudio. Por otro lado los autores observaron que la densidad de segmentos de poliestireno (homopolímero y bloque compatible del copolímero) en el núcleo de las micelas se incrementaba con la concentración del copolímero por encima del 0,5%. También por encima de esta concentración el núcleo estaba desprovisto o privado de disolvente. Para bajas concentraciones de copolímero (menor a 0,5%) observaron una mayor ciclización, similar a cuando disminuye el peso molecular del homopolímero. Para tales concentraciones (menor a 0,5%) el interior de los núcleos eran embebidos por una cantidad mayor de disolvente.

- Quintana et al. (43) reportan fenómenos de cosolencia de forma similar a lo reportado por otros autores, (32) salvo que dicho fenómeno fue observado para pesos moleculares de homopolímeros inferiores al peso molecular correspondiente del bloque compatible del copolímero de bloque utilizado.

- El logaritmo decimal de la máxima cantidad de homopolímero solubilizado por unidad de copolímero de bloque varía linealmente con el logaritmo decimal del peso molecular del homopolímero. Esta variación es fuertemente dependiente de la composición del copolímero de bloque y del carácter precipitante del disolvente (44-45,49).

- Salazar (49), cuantifica la capacidad de los copolímeros para solubilizar homopolímeros mediante el factor  $\alpha$  y lo define 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). Este factor se expresa de la siguiente forma:

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

donde  $\alpha_0$  es el factor o índice de solubilización para una capacidad de solubilización del cien por ciento (100%) en peso y viene dado por (48-49):

$$\alpha_0 = (-\log a) / b \quad [2]$$

donde a y b son las constantes características del fenómeno de solubilización relacionadas mediante la expresión (44-45,48-49).

$$(H/C) = a(M_w)^b \quad [3]$$

donde  $M_w$  es el peso molecular del homopolímero, H y C son la concentración en peso de homopolímero y copolímero respectivamente.

- Salazar (49) sugiere una semi-teoría para predecir los valores de las constantes de solubilización a, b y  $\alpha_0$ . Los valores predecidos por dicha semi-teoría son comparables con los obtenidos experimentalmente para diferentes sistemas(48-49) (ver tabla 1).

Tabla 1. Valores de las constantes de solubilización a y b, y el índice de solubilización,  $\alpha_0$ , para diferentes sistemas (sistemas estudiados y sistemas reportados en literatura).

| Sistema<br>COPOLÍMERO/HOMOPOLÍMERO<br>( $M_{w,cop}/M_{w,hom}$ ) | $M_{w,hom}$<br>(g/mol) | a<br>Exp             | b<br>Cal             | $\alpha_0$<br>Exp | $\alpha_0$<br>Cal | $\alpha_0$<br>Exp | $\alpha_0$<br>Cal |
|---|------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| SB/DMF/PB<br>( $M_{w,cop}=46000$ )                              | PB/23000               | -                    | -                    | -                 | -                 | -                 | -                 |
| SEP1/PPK/PIB<br>( $M_{w,cop}=105000$ )                          | EP/68252               | $6,84 \cdot 10^{11}$ | $5,99 \cdot 10^{11}$ | -2,86             | -2,84             | 4,14              | 4,14              |
| SEP2/MIK/PIB<br>( $M_{w,cop}=145000$ )                          | EP/94250               | $4,37 \cdot 10^{12}$ | $1,02 \cdot 10^{13}$ | -3,09             | -3,18             | 4,09              | 4,09              |
| SEP1/MIK/PIB<br>( $M_{w,cop}=105000$ )                          | EP/68252               | $9,72 \cdot 10^{11}$ | $4,67 \cdot 10^{11}$ | -2,97             | -2,92             | 4,03              | 4,00              |
| SEP1/MIBK/PIB<br>( $M_{w,cop}=105000$ )                         | EP/68252               | $2,12 \cdot 10^{12}$ | $5,04 \cdot 10^{12}$ | -3,14             | -3,23             | -3,92             | -3,93             |
| SEP1/EEK/PIB<br>( $M_{w,cop}=105000$ )                          | EP/68252               | $1,12 \cdot 10^{12}$ | $1,92 \cdot 10^{12}$ | -3,12             | -3,18             | 3,86              | 3,86              |
| SEP1/MPK/PIB<br>( $M_{w,cop}=105000$ )                          | EP/68252               | $1,83 \cdot 10^{12}$ | $2,64 \cdot 10^{12}$ | -3,22             | -3,25             | 3,81              | 3,82              |
| SEBS3/MIK/PIB<br>( $M_{w,cop}=260000$ )                         | EB/182000              | $3,33 \cdot 10^8$    | $4,26 \cdot 10^8$    | -2,23             | -1,92             | 3,82              | 3,86              |
| SEBS2/MIK/PIB<br>( $M_{w,cop}=87250$ )                          | EB/59330               | $7,84 \cdot 10^7$    | -                    | -                 | -                 | -                 | -                 |
| SEBS2/MIBK/PIB<br>( $M_{w,cop}=87250$ )                         | EB/59330               | $4,95 \cdot 10^7$    | $8,71 \cdot 10^8$    | -2,09             | -1,89             | 3,68              | 3,67              |
| SEP1/MIBK/PIB<br>( $M_{w,cop}=60700$ )                          | EB/42500               | $4,55 \cdot 10^7$    | $3,56 \cdot 10^7$    | -2,12             | -2,09             | 3,61              | 3,61              |
| SEP/ABL/PS<br>( $M_{w,cop}=103000$ )                            | PS/67000               | 1202                 | -                    | -1,03             | -                 | 2,99              | -                 |
| SB/HEPT/PS<br>( $M_{w,cop}=46000$ )                             | PS/23000               | 170                  | -                    | -0,82             | -0,9              | 2,77              | -                 |

(\*) referencia 49, (\*\*) referencia 35, (\*\*\*) referencia 36

- La solubilización del homopolímero aumenta con el aumento del peso molecular del bloque del copolímero que forma el núcleo de la micela (43-45,49).

- Desde un punto de vista termodinámico el fenómeno de solubilización del homopolímero está favorecido tanto por la mejora de la calidad termodinámica del disolvente para con el homopolímero como por la termodinámica de micelización del copolímero de bloque utilizado, siendo la entalpia y la entropía de micelización favorable y desfavorable, respectivamente (49).

- La forma de las micelas puede ser juzgado a partir de las relaciones entre el radio de giro cuadrático medio y el peso molecular promedio en peso, siguiendo una dependencia cúbica para micelas esféricas (46,49). También la dependencia entre el radio hidrodinámico y el radio de giro, sugiere la forma de las micelas (46,49),

siendo esféricas para una relación  $R_h/R_c$  con un valor aproximado a 1,30.

- La adición del homopolímero hace que las micelas sean más compactas (46,49). Obteniéndose valores menores del grado de solvatación, o lo que es lo mismo, valores de viscosidades intrínsecas inferiores, siendo la viscosidad intrínseca inversamente proporcional a la densidad de la partícula. La dependencia entre el grado de solvatación y la cantidad de homopolímero en la mezcla varía de acuerdo al sistema copolímero/disolvente, siendo más acentuada dicha dependencia con el carácter más precipitante del disolvente y no depende del peso molecular del homopolímero.
- La adición de homopolímero provoca un aumento en el grosor de la corona de la micela, calculado de la diferencia entre el radio hidrodinámico y el radio del núcleo (libre de disolvente). Sin embargo los mismos autores (46,49) sugieren que estos resultados son aparentes ya que se desconoce verdaderamente el grado de solvatación del núcleo de la micela. La explicación a

un posible aumento del grosor de la corona micelar, es que al aumentar el número de agregación de la micela (el cual es causado por la adición de homopolímero) podría ocurrir una redistribución de las moléculas que conforman a la micela y los bloques más solvatados que forma la corona micelar podrían distribuirse más adentro del medio (disolvente) para darle una mayor estabilidad de la partícula, ya que su interior ha sido aumentado tanto por las moléculas del homopolímero como por los bloques insolubles del copolímero anexados.

- Para diferentes sistemas micelares (49) se ha encontrado que la relación  $L/R_n$  (grosor de la corona/radio del núcleo) disminuye linealmente con el porcentaje de homopolímero en la mezcla, no dependiendo del peso molecular de homopolímero solubilizado y dependiendo del sistema copolímero/disolvente. La disminución de dicha relación sugiere un crecimiento superior y en progreso del núcleo de la micela con respecto a su corona a medida que aumenta la cantidad de homopolímero adicionado (figura 1).

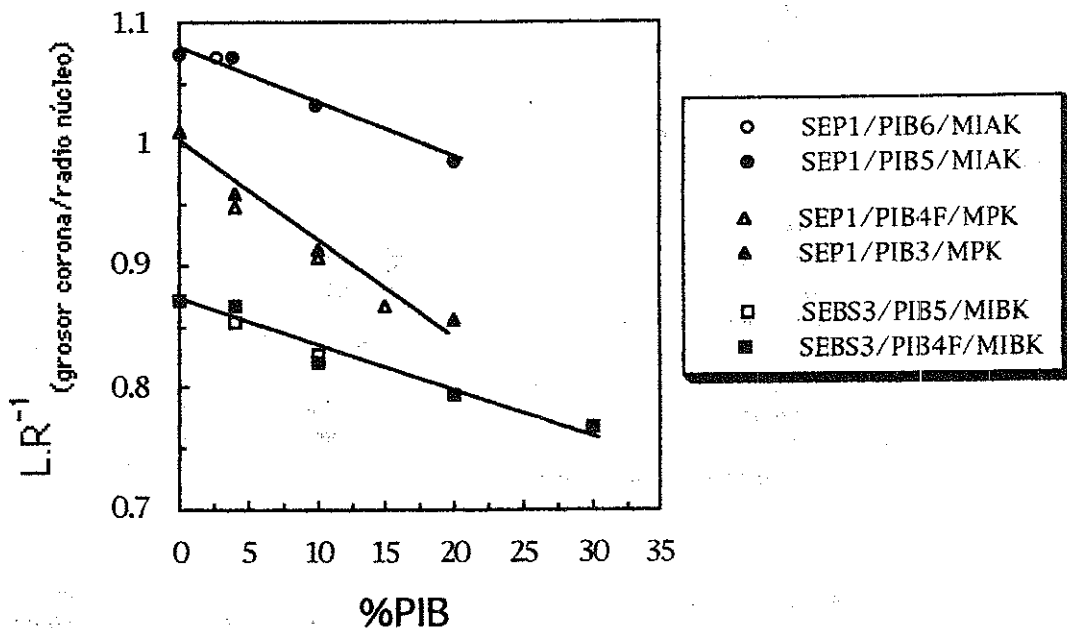


Figura 1. Influencia del porcentaje polioisobutileno sobre la relación entre el grosor de la corona y el radio del núcleo (libre de disolvente),  $L/R_{nucleo}$ , de las micelas para los sistemas, SEP1/MPK, SEP1/MIAK y SEBS3/MIBK. (SEP1 = copolímero dibloque estireno/etileno-propileno, SEBS3 = copolímero tribloque estireno/etileno-butileno/estireno y MPK, MIAK, MIBK son disolventes de la familia de las cetonas).

- Salazar et al.(12) encuentran una dependencia entre el grado de solvatación y el segundo coeficiente del virial de la partícula micelar. Los autores encuentran que al introducirse el homopolímero dentro de las micelas, disminuye el grado de solvatación de la partícula ( $\zeta$ ) disminuyendo también el segundo

coeficiente del virial. La dependencia encontrada entre estos dos parámetros se rige por la siguiente expresión:

$$A_2 \approx a (\zeta)^b \quad [4]$$

donde a y b son constantes características del sistema a 25°C y dependen principalmente de la familia de disolventes utilizados (especialmente la constante a).

La explicación que se le da a este comportamiento, es que al disminuir el grado de solvación de la micela, se desfavorecen las interacciones polímero/disolvente, disminuyendo la estabilidad de la partícula, es decir, valores inferiores del segundo coeficiente del virial (figura 2).

- La presencia de homopolímero en cantidades inferiores a la de saturación no influye sustancialmente en la temperatura micelar crítica de la respectiva cantidad de copolímero de bloque utilizada, permaneciendo prácticamente inalterable (6,49).

- Las soluciones micelares conteniendo homopolímero dentro del límite de solubilización poseen comportamientos similares a los sistemas donde ocurre la asociación cerrada (49).

- Finalmente dentro de las técnicas más empleadas para el estudio de la solubilización han sido: Difusión de luz (32,34,54,49), viscosimetría (32,49), microscopía electrónica (30,36), ultracentrifugación (34) (velocidad de sedimentación), espectroscopía de correlación de fotones (35), difracción de rayos x a bajo ángulo (30), y espectroscopía de fluorescencia,(37).

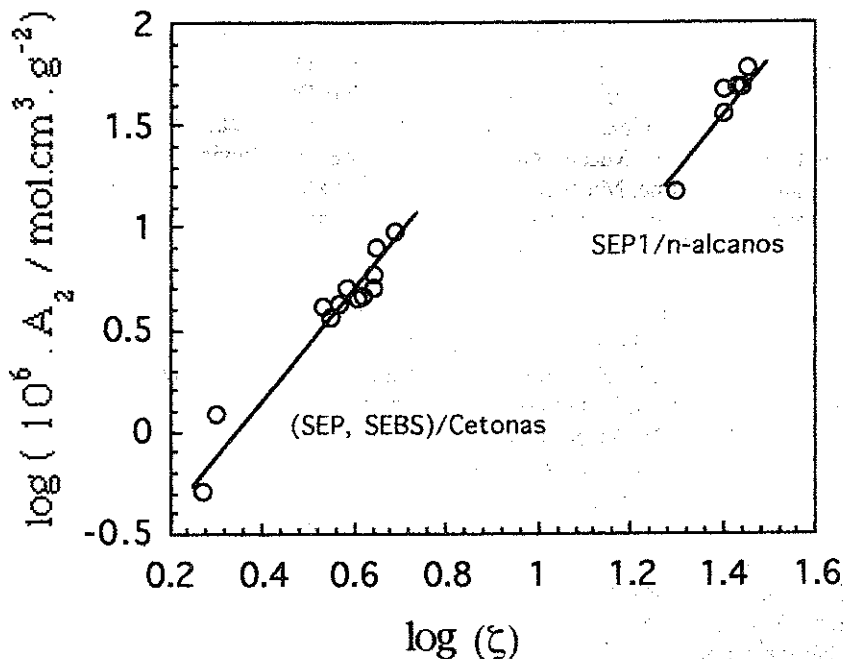


Figura 2. Dependencia entre el logaritmo decimal del segundo coeficiente del virial frente al logaritmo decimal del grado de solvatación para los sistemas SEP1 en MIAK, EEK, MIBK y MPK ; SEP2/MIAK ; SEBS1,SEBS2,SEBS3 en MIBK y SEP1 en n-alcanos

ABSTRACT

This paper reports a complete study of the characteristics of the solubilization phenomenon in the homopolymer/block-copolymer/organic-solvent systems. Such study covers the already known characteristics as well as those found in our recent works.

Key words: Micellization, Solubilization, Micelles, Block-copolymers, Review

AGRADECIMIENTOS

R.S. agradece la colaboración prestada por postgrado de Ing. de Sistemas UIS (F. Ruiz 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. D. Attwood, A.T. Florence, "Surfactant Systems their Chemistry, Pharmacy and Biology", Chapman and Hall, London, 1983.
2. R.A. Mackay, en "Nonionic Surfactants, Physical Chemistry", M.J. Schick, Ed., Marcel Dekker, New York, Cap.6, 1966.
3. Z. Tuzar, P. Kratochvil, Adv. Colloid Interface, Sci. 6, 201, 1976.
4. 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, Cap 6, 1989.
5. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, R. Iberoam. Polim.,1(1): 5-40, Sept., Bucaramanga, Colombia, 1992.
6. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, Macromolecules, 25, 3125, 1992.
7. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, Macromolecules, 25, 3195, 1992.
8. J.R. Quintana, M. Villacampa, R.A. Salazar\* e I. Katime, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 88, 2739, 1992.
9. J.R. Quintana, M. Villacampa, R.A. Salazar\* e I. Katime, Macromolecules, 28, 1025-1031, 1995.
10. R.A. Salazar\*, J.R. Quintana, I. Katime, Micelización. LS y viscosimetría..., Revista Ion, por publicar.
11. R.A. Salazar\*, J.R. Quintana, I. Katime, Micelización, Estudio termodinámico...., Revista Ion, por publicar.
12. R.A. Salazar\*, J.R. Quintana, I. Katime, Micelización, Estudio estructural..., Revista Ion, por publicar.
13. R. Nagarajan, M. Barry y E. Ruckenstein, Langmuir, 2, 210, 1986.
14. R. Nagarajan y C. Ganesh, Macromolecules, 22, 4312, 1989.
15. Kathleen A. Cogan y Alice P. Gast, macromolecules, 23, 745, 1990.
16. Z. Gao, A. Desjardins y A. Eisenberg. Macromolecules, 25, 1300, 1992.
17. D. Kiserow, K. Prochazka, C. Ramireddy, Z. Tuzar, P. Munk y S.E. Webber. Macromolecules, 25, 461, 1992.
18. A. Tontisakis, R. Hiltiker y B. Chu. J. Colloid Interface Sci., 135, 427, 1990.
19. M. Nowakowska, B. Whit, y J.E. Guillet. Macromolecules, 23, 3375, 1990.
20. K.A. Cogan y A.P. Gast, Macromolecules, 23, 745, 1990.
21. K.A. Cogan y F.A. Leermaker, Langmuir, 8, 429, 1993.
22. P.N. Hurter, J. Scheutjens y T.A. Hatton, Macromolecules, 26, 5030, 1993.
23. N. Dan y M. Tirrell, Macromolecules, 26, 637, 1993.
24. G. Wu, Z.Zhou, y Chu, Macromolecules, 26, 2117, 1993.
25. S. Krause, Polym. Prepr. Am Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 11, 568, 1970.
26. J.R. Quintana, R.A. Salazar\* e I. Katime, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. 32, 204, 1994.
27. H. Xie Y. Liu, M. Jiang y T. Yu, Polymer, 27, 1928, 1986.
28. H. Xie Y. Liu, M. Jiang y T. Yu, Makromol. Chem., Rapid Commun, 9, 79, 1988.
29. H. Xie Y. Liu, M. Jiang y T. Yu, Makromol. Chem., Rapid Commun, 10, 115, 1989.
30. A. Skolios, P. Helffer y Y. Gallot, Makromol Chem., 148, 305, 1971.
31. G.E. Malou y W.M. Wittbrodt, Macromolecules, 1, 260, 1968.
32. Z. Tuzar y P. Kratochvil, Makromol Chem., 170, 177, 1973.
33. T. Inone, T. soen, T. Hashimoto y H. Kawai, en S.L. Aggarwal (Ed.), "Block Polymers", Plenum Press, New York, London, P53, 1970.
34. Z. Tuzar, P. Bahudur y P. Kratochvil, Makromol. Chem. 182, 1751, 1981.
35. L. Orlanli, P. Bahadur y G. Riess, Can. J. Chem, 2691, 1985.
36. C. Price y R.B. Stubbersfield. Eur. Polym. J. 23, No 2, 177, 1987.
37. 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.
38. A. Halperin, Macromolecules, 22, 3806, 1989.
39. Z. Tuzar, V. Petrus y P. Kratochvil, 4th Discussion conference on Macromolecules, Heterogeneities in Polymers,

- Mariónskélázne, Chechoslovakia, September, Abstract C30, 1974.
40. 40. G. Riess, P. Bahadur, y G. Hurtrez "Encyclopedia Polymer Science and Engineering". Vol. 2, 2nd ed. John Wiley and Sons., Pag. 370, 1985.
  41. P. Bahadur, Journal of Surface Science and Technology, Vol I, Julio; ENS. de Chimie, University, Mulhouse, France, 1985.
  42. 42. D. Kiserow, K. Prochazka, C. Ramireddy, Z. Tuzar, P.Munk y S.E. Webber. Macromolecules, 25, 461, 1992.
  43. J.R. Quintana, R.A Salazar\*, M. Villacampa e I. Katime Makromol. Chem. 194, 2497, 1993.
  44. J.R. Quintana, R.A. Salazar\* e I. Katime, Macromolecules, 27 (3), 665, 1994.
  45. 45. J.R. Quintana, R.A. Salazar\* e I. Katime, Macromol. Chem. Phys. 196, 16525- 1634, 1995.
  46. J.R. Quintana, M. Villacampa, R.A. Salazar\* e I. Katime, J. Phys. Chem., 99, 3723-3731, 1995.
  47. R.A. Salazar\*, J.R. Quintana, I. Katime, Solubilización comportamiento termodinámico..., Revista Ion, por publicar
  48. R.A. Salazar\*, J.R. Quintana, I. Katime, Teoría de Solubilización, Revista Ion, por publicar
  49. R.A. Salazar\* "Tesis Doctoral", Universidad del País Vasco, Febrero, 1994.
  50. Tuzar y P. Kratochvíl Collection Czech. Chem. Commun. 32, 3358, 1967.
  51. A. Halperin, Macromolecules, 20, 2943, 1987.
  52. A. Halperin y S. Alexander, Macromolecules, 22, 2403, 1989.
  53. Tang W. "Tesis Doctoral", Universidad de Stanford, 1987.
  54. Y. Ikada, F. Horri, y I. Sakurada, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 11, 27, 1973.