

ANALISIS CROMATOGRÁFICO DE LA MICELIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DE BLOQUES EN DISOLVENTES ORGÁNICOS

Issa Katime, Manuel Villacampa, José R. Quintana, Alejandro Arredondo

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Getxo. Vizcaya. España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

Recibido: Enero 2017; Aceptado Agosto 2017

ABSTRACT

Se ha estudiado el comportamiento de diversos copolímeros de bloque por cromatografía de exclusión molecular (SEC) y la formación de micelas y el equilibrio que se establece en determinadas condiciones de concentración y temperatura.

Palabras claves: unímeros, micleles, SEC, DLS, asociación cerrada.

INTRODUCCIÓN

Cuando un copolímero de bloques se disuelve en un disolvente selectivo, es decir, un buen disolvente para uno de los bloques pero precipitante para el resto, se produce la asociación de las moléculas del copolímero para formar micelas. Esto sucede porque se establece un equilibrio entre las moléculas libres, o unímeros, y las asociaciones de moléculas, o micelas. Tales equilibrios reciben el nombre de asociaciones cerradas.

En estos sistemas, siempre que la concentración sobrepase un valor crítico, llamado concentración micelar crítica (CMC), aparecen en la disolución asociaciones de micelas que están en equilibrio con los unímeros, siendo la concentración de estos últimos aproximadamente la CMC [1–5].

Para el estudio de estos sistemas micelares pueden emplearse un gran número de técnicas. Las más importantes pueden englobarse en dos familias: 1) Técnicas que proporcionan valores promedios de las magnitudes del sistema. Ejemplo de ellas son la difusión de luz estática (SLS), la viscosimetría o las medidas de propiedades coligativas. Con ellas podemos obtener diferentes promedios de los pesos moleculares, coeficientes del virial, radios de giro, radios hidrodinámicos, etc. La variación de los valores de los pesos moleculares aparentes obtenidos en función de la concentración nos puede confirmar si nos encontramos frente a una asociación cerrada [6–8] y dar una importante información sobre el equilibrio unímero/micela, 2) Técnicas que nos permiten diferenciar, para una determinada concentración, distintos tipos de partículas en el medio y, por lo tanto, obtener su función de distribución. Entre ellas cabe destacar la microscopía electrónica de

transmisión (TEM), la difusión de luz dinámica (DLS), o la cromatografía de exclusión molecular (SEC).

Mientras el primer bloque de técnicas ha sido utilizado desde los primeros estudios de micelas y su uso y posibilidades están plenamente establecidos, la última familia se ha comenzado a utilizar en estos últimos años y existen todavía muchos puntos por aclarar. Cada una de ellas posee, además, particularidades que las hacen ser diferentes a las otras.

La TEM [9–11] es una técnica en la que, una vez se ha realizado la medida, los resultados son inequívocos; sin embargo, su principal problema es el que esta medida no se haga directamente a la disolución sino a una muestra desecada obtenida a partir de ella, lo que siempre puede producir variaciones en la forma o tamaño de las micelas y, además, complica la medida.

La DLS no presenta este problema, ya que se mide directamente la fluctuación de la intensidad difundida por una disolución. Sin embargo, añade la dificultad del tratamiento matemático de la función de autocorrelación obtenida, tratamiento que puede llevamos a conclusiones completamente erróneas si no se tiene información previa del tipo de particular existentes en el sistema.

Es necesario, pues, encontrar una técnica de medida que permita obtener resultados más o menos fiables pero sin demasiada complicación técnica. A nuestro modo de ver, dicha técnica puede ser la cromatografía de exclusión molecular, objeto de este artículo.

SEC. La cromatografía de exclusión molecular (SEC) o cromatografía por permeación de gel, GPC, [12,13] se ha convertido hoy en día en una de las técnicas más importantes para la caracterización de las funciones de distribución de pesos moleculares de polímeros, siendo su uso sistemático habitual en cualquier laboratorio.

Como técnica cromatográfica, separa diferentes especies, siendo en este caso el mecanismo de separación la exclusión por distintos tamaños. Esto se logra gracias a la existencia en el relleno de las columnas de poros de diferentes diámetros. Para ello se dispone en la actualidad de rellenos de gel polimérico (como el gel de polietireno/divinil-benceno) y de los tradicionales rellenos de gel de sílice.

El equipo necesario es similar al utilizado en cualquier técnica del tipo HPLC, empleándose fundamentalmente detectores de índice de refracción a los que pueden añadirse otros como los de viscosidad o de difusión de luz a bajo ángulo, que proporcionan interesantes

resultados pero que sólo son aplicables con polímeros.

Para obtener datos de la función de distribución de pesos moleculares puede partirse de un calibrado previo con muestras del polímero de diferentes pesos moleculares, que eluirán a distintos tiempos (primero las de mayor peso molecular, por ser más grandes, y después las menores) (Figura 1). Esto es muy directo y fiable pero requiere el poseer muestras con diferentes pesos y estrechas funciones de distribución de pesos o tamaños para todos los polímeros que se deseen estudiar, ya que las curvas de calibrado $M\text{-}V_e$ son diferentes para cada polímero.

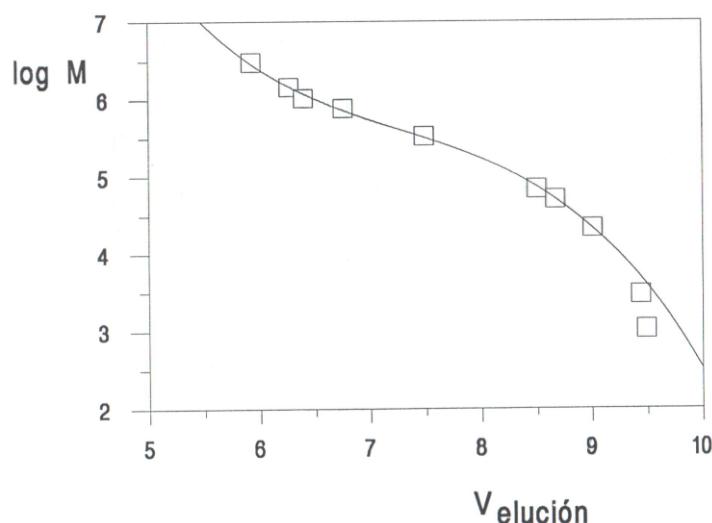


Figura 1. Calibrado con poliestireno monodisperso.

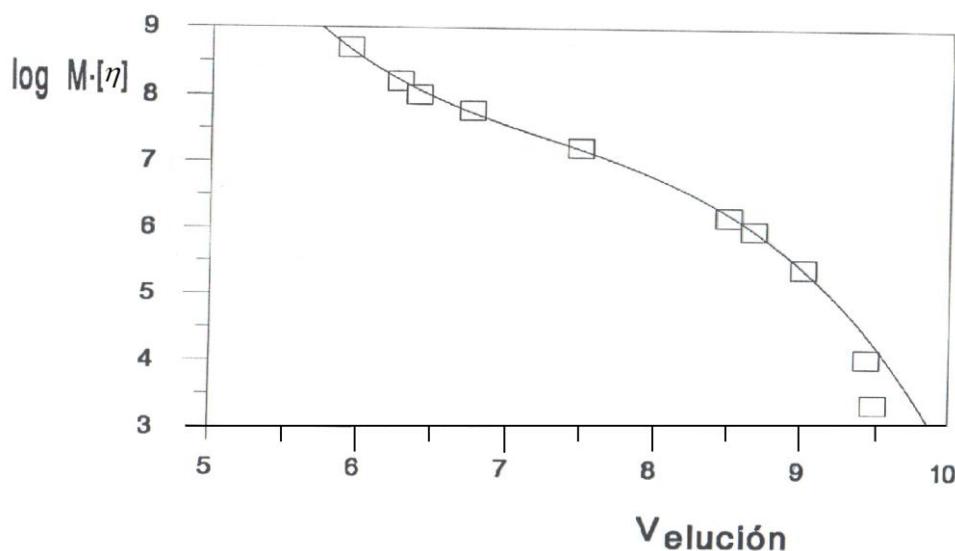


Figura 2. Calibrado Universal: $M\cdot[\eta]$ en función del volumen de elución.

Para evitar este problema se propuso un calibrado universal basado no en el peso de los moléculas de polímero sino en la propiedad que sirve como principio de separación, que no es

otra que el volumen hidrodinámico. Dicho volumen es igual al producto $M \cdot [\eta]$, por lo que si representamos $M \cdot [\eta]$ en función del volumen de elución (Figura 2) obtendremos una única curva de calibrado válida para todos los polímeros siempre y cuando el mecanismo de separación sea exclusivamente el de separación por tamaños (es decir, no exista ninguna absorción del polímero por el relleno). Si se conoce la ecuación viscosimétrica se puede, además, conocer la función de distribución de pesos moleculares de otro polímero diferente al empleado para el calibrado, que normalmente es el poliestireno.

SEC de MICELAS. La SEC tiene, a priori, gran interés para los estudios de la micelización de copolímeros ya que:

1. Los únimeros y las micelas presentan diferentes tamaños, por lo que pueden ser separados y dar lugar a dos picos bien diferenciados,
2. En algunas ocasiones pueden obtenerse datos cuantitativos sobre las concentraciones de cada uno de los picos obtenidos o, lo que es lo mismo, de cada una de las especies (únimeros y micelas), y
3. Es posible obtener las funciones de distribución de tamaños de partículas tanto para los únimeros como para las micelas y, de ellas, la polidispersidad de ambas.

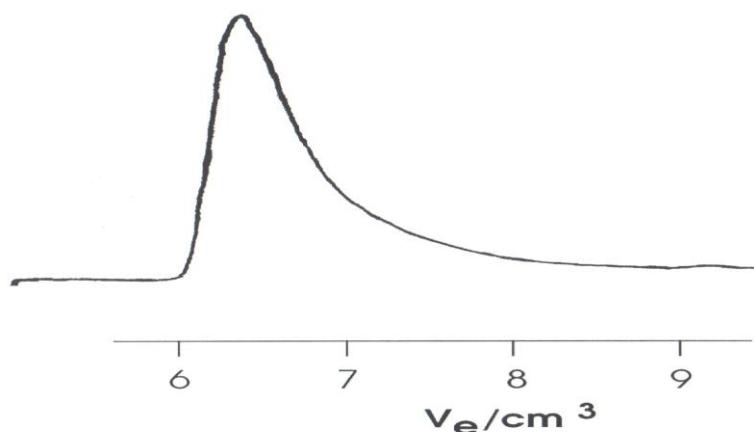


Figura 3. Cromatograma con cola.

Sin embargo, es importante tener en cuenta los problemas específicos que esta técnica presenta cuando se estudia la micelización de copolímeros de bloques. Dichos problemas están relacionados, fundamentalmente, con el hecho de que al eluir por la columna las micelas se separan de los únimeros. Esto hace que la concentración de únimeros en equilibrio con las micelas disminuya y, por lo tanto, el equilibrio de micelización se rompa. Para que este equilibrio se re establezca las micelas tienden a ir disociándose a lo largo de la columna. Es

por esto por lo que el pico de las micelas presenta una cola más o menos grande hacia menores tamaños (Figura 3).

Este efecto será tanto más acusado cuanto más rápida sea la velocidad de entrada/salida de los unímeros en las micelas. Dicha velocidad depende de la estructura química de los copolímeros. Comparando (Figura 4) copolímeros dibloques PS–PEP con copolímeros tribloques PS–PB–PS en un disolvente selectivo del PS, la MIAK, vemos como los primeros presentan colas mucho mayores que los segundos, dado que la entrada o salida de una molécula dibloque en una micelas es mucho más simple que la de una molécula tribloque, lo que hace que la velocidad del segundo proceso sea mucho más lenta y, por lo tanto, se aprecien menos deformaciones en los picos cromatográficos dada la mayor estabilidad de las micelas de copolímeros tribloques en disolventes selectivos de los bloques extremos.

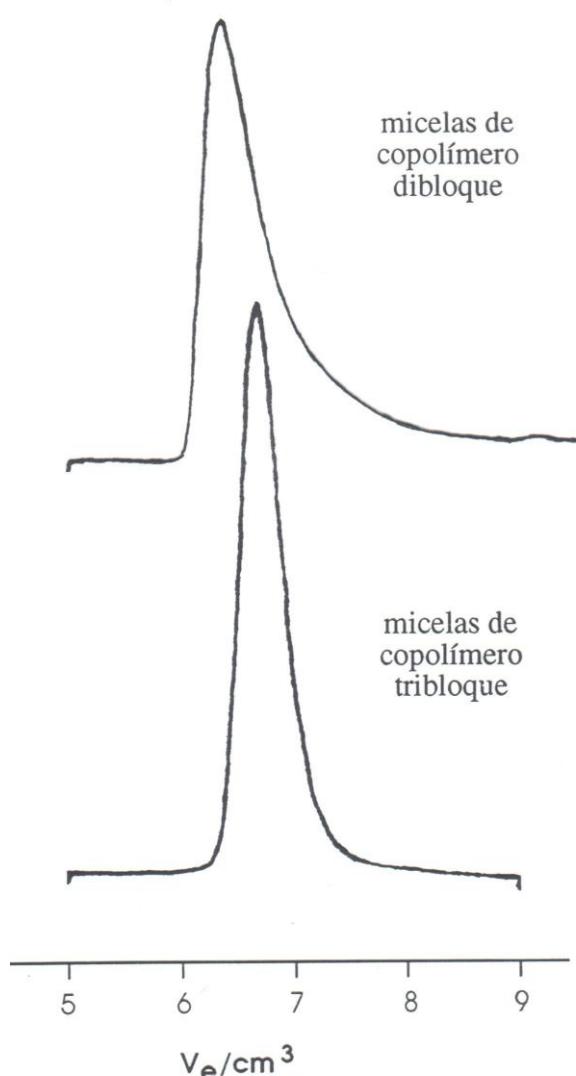


Figura 4. Cromatogramas de un copolímero dibloque y uno tribloque.

También afecta a esta velocidad la temperatura, que modifica paralelamente al valor de la CMC. En la Figura 5 podemos ver como varía la forma de pico de las micelas al aumentar la temperatura para un sistema PS-PEP/MIAK a temperaturas entre 25 y 65°C, hasta llegar a un punto en el que el pico desaparece y, poco después, solo se aprecia un pico de unímeros.

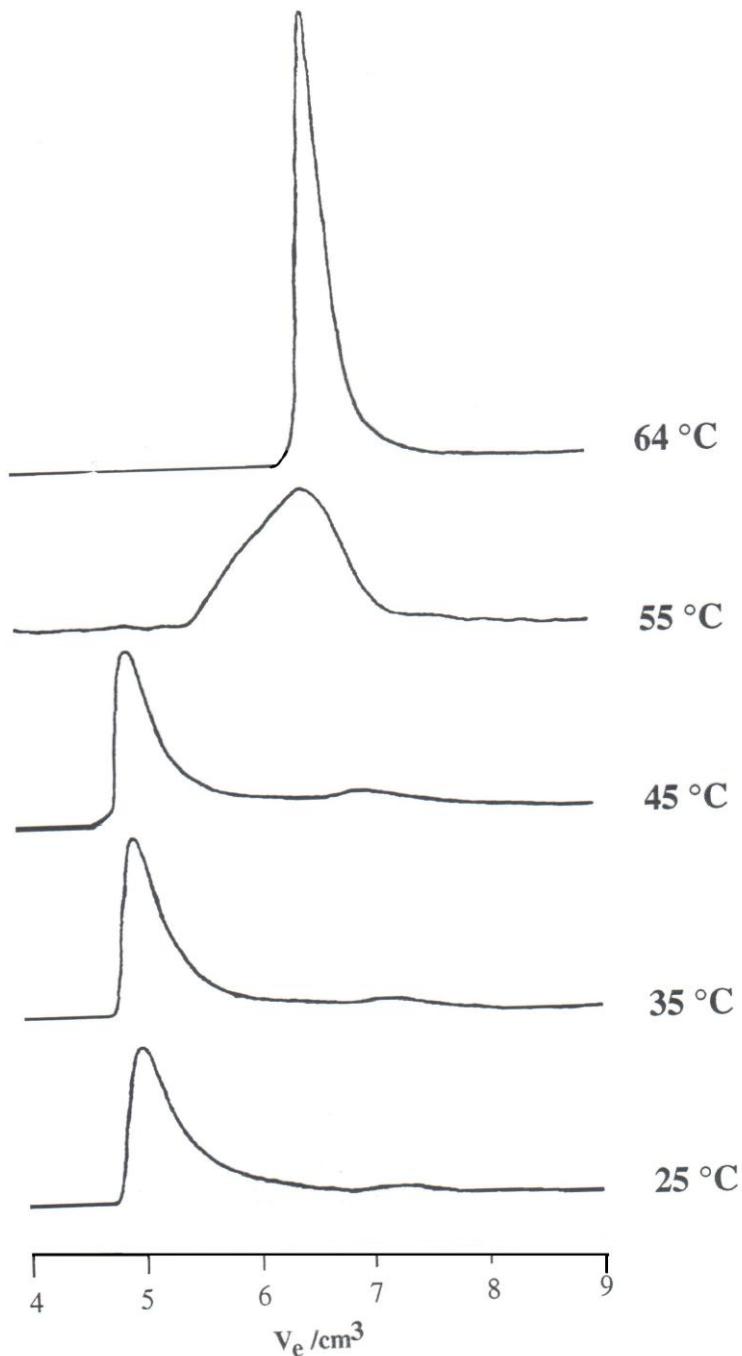


Figura 5. Cromatogramas SEP2/MIAK en función de la temperatura.

El fenómeno anterior, que obviamente es un problema para la caracterización de las micelas, permite, en algunos casos, obtener información sobre la cinética del equilibrio U/M si podemos variar la velocidad de flujo entre valores muy diferentes. Más interesante es la

posibilidad de realizar estudios sobre la cinética de comicelización de dos copolímeros distintos, siempre que el tiempo sea suficientemente largo comparado con el de un experimento ($\pm 10/20$ min). En la Figura 6 se muestran los cromatogramas obtenidos para una mezcla de micelas de dos copolímeros tribloques PS–PB–PS de diferente peso molecular tras haber transcurrido distintos tiempos desde la mezcla de las disoluciones. Podemos ver como a $t = 0$ aparecen dos picos que corresponden exactamente a los de cada tipo de micelas y como, conforme el tiempo avanza, va apareciendo un pico central correspondiente a la formación de co-micelas de un tamaño intermedio.

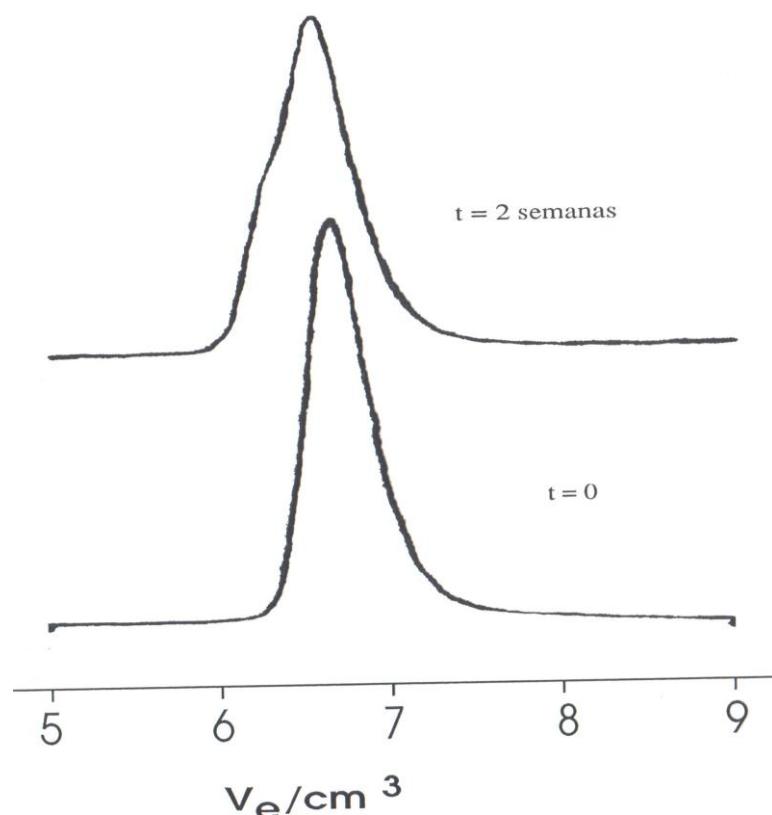


Figura 6. Cromatogramas de la mezcla K1651 + K1652 en función del tiempo.

También se puede estudiar la estabilidad de las micelas a tiempos elevados (± 2 ó 3 semanas), en los que dichas partículas tienden a agregarse o asociarse según el modelo de asociación abierta, lo que produce el desplazamiento a volúmenes de elución menores o la aparición de hombros (véase la Figura 7).

Una de las aplicaciones más interesantes es la caracterización de las funciones de distribución de tamaños de partículas. Para ello es necesario partir de un calibrado universal, a partir del cual podamos determinar la relación volumen hidrodinámico ($V_{\text{elución}}$). Una vez realizado, podremos aplicar dicho calibrado al pico de las micelas para obtener su función de

distribución de tamaños.

Tabla 1. Valores promedios en número, $R_{h,n}$, en peso $R_{h,w}$ y $R_{h,Z}$, $R_{h,Z}$, de los tamaños hidrodinámicos (nm) y polidispersidad de tamaños de las micelas obtenidos por SEC y por DLS para sistemas copolímero tribloque/MIBK.

	K1652	K1650	K1651	
	SEC	DLS	SEC	DLS
$R_{h,n}$	22,7	21,5	23,5	24,3
$R_{h,w}$	23,6	24,2	24,2	26,2
$R_{h,Z}$	24,4	27,3	24,8	28,1
I	1,04	1,13	1,03	1,08
			1,06	1,09

En la Figura 8 se muestra la función obtenida por SEC para un sistema PS–PB–PS (*Kraton 1651*) comparada con la obtenida para ese mismo sistema por medidas de DLS. Como podemos apreciar, los valores de las posiciones de los picos coinciden, aunque la SEC nos proporcione una función desplazada a tamaños menores, como cabe esperar como efecto del equilibrio Unímero/Micela. Los valores de los diferentes tamaños promedios obtenidos por SEC y DLS para tres sistemas PS–PB–PS/MIBK (en los que se varía el peso molecular del copolímero) aparecen en la Tabla 1, en la que volvemos a apreciar el desplazamiento a menores valores. Sin embargo, podemos ver como la posición del pico cromatográfico es una buena referencia para obtener un valor del radio hidrodinámico, que coincide con los valores obtenidos en este disolvente por DLS y por medidas conjuntas de SLS y viscosimetría, para los tres copolímeros tribloques estudiados, tal y como vemos en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de los radios hidrodinámicos (nm) obtenidos por SEC (a partir de la posición del pico cromatográfico), DLS (promedio en peso empleando el método de histogramas) y medidas conjuntas de SLS y viscosimetría para sistemas copolímero tribloque/MIBK.

	$R_{h,pico\ SEC}$	$R_{h,Z\ DLS}$	$R_{h,LS+visc.}$
K 1652	23,3	24,1	23,0
K1650	25,3	26,0	24,6
K1651	35,9	34,9	34,8

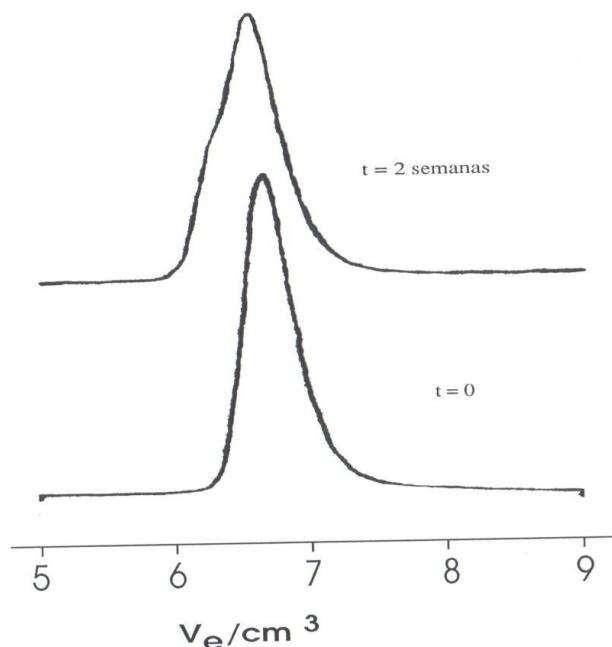


Figura 7. Dos cromatogramas del mismo copolímero en función del tiempo.

Una posibilidad de obtener picos cromatográficos de micelas sin distorsión debido al equilibrio U/M es utilizar la cromatografía de eluyente micelar, en la que el eluyente es una disolución del propio copolímero cuya concentración es superior a la CMC. Así, en todo momento las micelas encuentran una concentración de unímeros igual a la CMC, con lo que el pico no aparece deformado (Figura 9). Esta mejora se obtiene, no obstante, a costa de perder el pico de unímeros. Si se utiliza como eluyente una disolución de concentración menor a la CMC aparecerá un pico correspondiente a las moléculas sin asociar pero, a su vez, el pico de las micelas irá deformarse cada vez más conforme más alejada esté esa concentración del eluyente de la CMC.

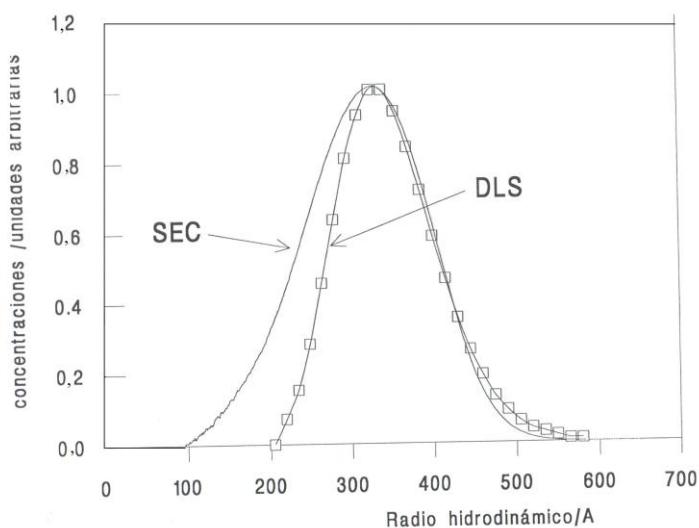


Figura 8. Funciones de distribución DLS y SEC.

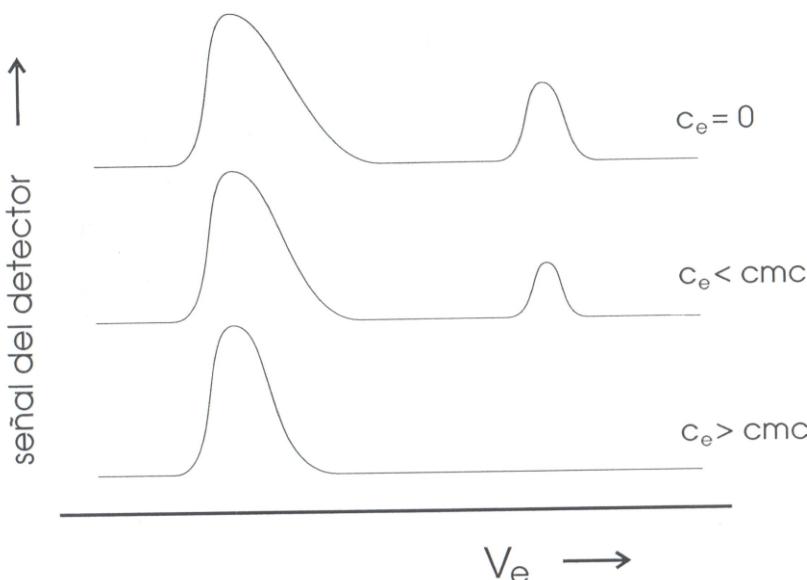


Figura 9. Cromatografía de eluyente micelar: tres cromatogramas a $c = 0$, $c < \text{CMC}$ y $c > \text{CMC}$.

CONCLUSION FINAL. La SEC es una técnica muy interesante para el estudio de la micelización de copolímeros de bloques, pero es necesario tener en cuenta el efecto del equilibrio U/M en la forma del pico cromatográfico de las micelas y en su área si se quiere obtener datos cuantitativos. En algunos casos es posible minimizar este efecto si se pueden emplear velocidades de flujo altas, disolventes con CMC menores o copolímeros tribloques, obteniéndose entonces resultados muy similares a los que proporcionan otras técnicas análogas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Shinoda K, Nakagawa T, Tamamushi BI, Isemura T "Colloidal Surfactants", Academic Press, Nueva York 1963
2. Becker P "Non-ionic Surfactants". Editor Schick. Marcel Decker, Nueva York 1967
3. Meguro K, Ueno M, Esumi K "Non-ionic Surfactants. Physical Chemistry". Editor Schick, Marcel Dekker, Nueva York 1987
4. Kon-no K, Kitahara A, El Seoud OA "Non-ionic Surfactants. Physical Chemistry". Capítulo 4. Editor Schick, Marcel Dekker, Nueva York 1987
5. Hall J "Non-ionic Surfactants. Physical Chemistry". Capítulo 5. Editor Schick, Marcel Dekker, Nueva York 1987
6. McBain JW, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 99 (1913)
7. Hartley GS "Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salt". Hermann, París 1936
8. Hartley GS, *Kolloid-Z.*, **88**, 33 (1939)
9. Price C, Stubbersfield RB, El-Kafrawy S, Kendall D, *Brit. Polym. J.*, **21**, 391 (1989)
10. Candau F, Heatley F, Price C, Stubbersfield RB, *Eur. Polym. J.*, **20**, 685 (1984)
11. Brown RA, Masters AJ, Price C, Yuan XF "Comprehensive Polymer Science". Editores C. Booth y C. Price. Pergamon Press, Oxford, 1989
12. Villacampa M, Díaz de Apodaca E, Quintana JR, Katime I, *Macromolecules*, **28**, 4144 (1995)
13. Quintana JR, Villacampa M, Katime I, *Polym. Int.*, **36**, 325 (1995)