

RE10

COMPORTAMIENTO DE FASES Y ESTUDIO REÓPTICO DEL SISTEMA PLURONIC P103/AGUA

V.V.A. Fernández¹, F.Bautista², O. Manero³, J.F.A. Soltero¹ y J.E. Puig^{1*}

*Deptos. de ¹Ingeniería Química y ²Física Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán # 1451, Guadalajara, Jal. 44430 México Tel: (33) 36-50-34-01, FAX: (33) 36-19-40-28; puig_jorge@hotmail.com.**

³Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad nacional Autónoma de México, México D.F

Abstract- En este trabajo se reporta el diagrama de fases parcial de un copolímero tribloque pluronic P103 (EO₁₇PO₆₀EO₁₇) en agua, el comportamiento viscoelástico no lineal en flujo cortante y el estudio reóptico como una función de la concentración de pluronic y de la temperatura. El diagrama de fases fue determinado por inspección óptica con la ayuda de polarizadores cruzados y con calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar la región de micelas tipo polímero. Las mediciones de velocidad de corte y ópticas fueron llevadas a cabo en un reómetro de deformación constante TA-ARES 22 con geometrías de cono y plato (50 mm de diámetro y 0.1 rad) y platos paralelos de cuarzo de 38.1 mm de diámetro respectivamente. Los resultados muestran flujo bandeo en la región de formación de micelas tipo polímero. Las mediciones ópticas demostraron que a bajas y altas velocidades de corte se observan pequeñas oscilaciones en la birrefringencia, mientras que en la región de flujo bandeo, se observan grandes oscilaciones indicando la existencia de bandas que se mueven a diferente velocidad. Los resultados fueron analizados con una ecuación codeformacional de Maxwell generalizada acoplada con una ecuación cinética que considera la ruptura y reformación de las micelas.

Introducción

El pluronic P103, denotado como EO₁₇PO₆₀EO₁₇, (donde EO y PO son oxido de etileno y oxido de propileno respectivamente) es un copolímero tribloque el cual ha recibido una considerable atención tanto en aplicaciones prácticas como en investigación fundamental. Este tipo de polímeros muestran una cercana semejanza al comportamiento de autoensamblaje de surfactantes simples no iónicos del tipo oligo(óxido de etileno), con formación de micelas y fases cristalinas líquidas¹.

El comportamiento reológico no lineal de soluciones micelares tipo poliméricas en geometrías de cono y plato es uno de los mas intrigantes. Estas exhiben fenómenos anómalos, tales como adelgazamiento y engrosamiento al corte, formación de estructuras inducidas por corte y un esfuerzo que es independiente de la velocidad de corte sobre un gran intervalo conocido como flujo bandeo, en donde dos bandas coexisten soportando dos diferentes velocidades de corte. Es precisamente el flujo bandeo uno de los fenómenos más desconcertantes observados en muchas soluciones de micelas alongadas gigantes.² Algunas explicaciones a este fenómeno incluyen inestabilidades mecánicas³ y a transiciones de fase de primer orden inducidas por corte.⁴ El flujo bandeo ha sido reportado en una gran variedad de sistemas de surfactantes tales como fases lamelares⁵, micelas gigantes^{4,6} y vesículas gigantes altamente deformables⁷. Además, se ha observado en cristales líquidos termotrópicos⁸ y soluciones poliméricas con una estrecha distribución de pesos moleculares.⁹

En este trabajo se reporta el diagrama de fases del sistema P103 en agua, el comportamiento reológico no lineal y el estudio reóptico de soluciones al 20 % en peso de pluronic P103 como una función de la temperatura. Los resultados de velocidad de corte

RE10

fueron analizados con una ecuación codeformacional de Maxwell generalizada acoplada con una ecuación cinética que considera el rompimiento y reformación de las micelas¹⁰.

Sección Experimental

En viales de 40 ml se pesaron las cantidades necesarias de pluronic P103 y agua bidestilada para obtener las concentraciones deseadas en peso de P103. Las soluciones se mezclaron con un agitador magnético y se dejaron estabilizar una semana a 25 °C cubiertas con papel aluminio. El diagrama de fases fue determinado por inspección ocular con la ayuda de polarizadores cruzados y por mediciones de calorimetría diferencia de barrido. Las mediciones calorimétricas se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Q100 de T/A Instruments a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de -10 a 100 °C. Las muestras fueron pre-estabilizadas a la temperatura deseada de experimentación durante 12 hrs antes de realizar las mediciones. Se realizaron barridos de velocidad de corte en estado estacionario, mediciones de esfuerzo y relajación en estado transitorio y mediciones de birrefringencia para muestras al 20 % en peso de P103 en el intervalo de temperaturas de 30 y 40 °C. Las mediciones de velocidad de corte y de reóptica fueron realizadas en un reómetro de deformación controlada Ares-22 marca T/A Instruments usando geometrías de cono y plato de 0.1 rad y 50 mm de diámetro y platos paralelos de cuarzo de 38.1 mm de diámetro respectivamente. Se utilizó una cámara de humidificación durante las mediciones para reducir la evaporación del solvente.

Para analizar el comportamiento no-lineal del sistema P103/agua se utilizó el modelo de Bautista¹⁰. Este modelo consiste de la ecuación codeformacional de Maxwell generalizada acoplada con una ecuación cinética que considera el rompimiento y reformación de las micelas. Para corte simple, el modelo está dado por:

$$\sigma + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{d\sigma}{dt} = \frac{\gamma}{\varphi} \quad (1)$$

$$\sigma_{jj} + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{d\sigma_{jj}}{dt} = \Theta_{jj} \quad (j=1,2,3) \quad (2)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\varphi_0 - \varphi}{\lambda} + k_0(1 + \mu_1 \dot{\gamma}_{12})(\varphi_\infty - \varphi)\sigma_{12} \dot{\gamma}_{12} \quad (3)$$

En la ecuación (1) $d_{\underline{\quad}}/dt$ es la derivada convectiva derivado del tensor de esfuerzo, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte, $\underline{\quad}$ es la fluidez, definida como $\underline{\quad}^{-1}$ siendo $\underline{\quad}$ la viscosidad de corte, G_0 es modulo en el plateau, φ_0 y φ_∞ son la fluidez a la velocidad de corte cero e infinita, respectivamente, λ es un tiempo de relajación de estructura, k_0 es la constante de velocidad de destrucción en ausencia de flujo bandeado, y μ_1 es el parámetro de intensidad de flujo bandeado. Para flujo en estado estacionario, la ecuación (1) y (3) dan una ecuación que es cúbica en la velocidad de corte:

$$\varphi^2 - \varphi_0\varphi - k_0\lambda(1 + \mu_1 \dot{\gamma})(\varphi_\infty - \varphi)\dot{\gamma}^2 = 0 \quad (4)$$

RE10

Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestra el diagrama de fases del sistema pluronic P103/agua como una función de la concentración en masa de P103 y de la temperatura. Como se observa en la figura a concentraciones menores de 30 % P103 y debajo de 28 °C se forman micelas esféricas. Entre 30 y 80 % P103 se forman cristales hexagonales y arriba de 80 % P103 y 20 °C, micelas esféricas invertidas. En el intervalo de concentraciones de 15-25 % P103 y temperaturas 35- 40 °C existe una pequeña región de micelas tipo polímero. Finalmente, a concentraciones menores de 38 % de P103 y arriba de 40 °C el surfactante precipita separándose las fases.

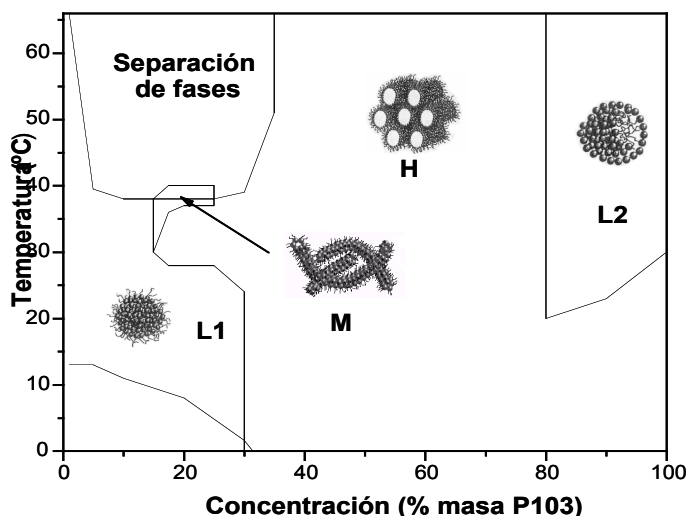


Figura 1. Diagrama de fases para el sistema P103/agua en donde L_1 y L_2 son fases isotrópicas, M es el arreglo de micelas tipo polímero y H es el arreglo hexagonal

Los experimentos oscilatorios demostraron que la solución se desvía del modelo de Maxwell indicando que la función de esfuerzo de relajación involucra un espectro de tiempos de relajación (no mostrado).

La figura 2a muestra el esfuerzo de corte reducida como una función de la velocidad de corte reducida. Se observa en esta figura, que a bajas temperaturas (34 °C), en donde se forma una solución micelar, se observa un comportamiento newtoniano presentando una inflexión en el esfuerzo. Sin embargo, al aumentar la temperatura (35-37 °C) el esfuerzo presenta dos zonas newtonianas a bajas y altas velocidades de corte y una zona inestable en donde el esfuerzo es independiente de la velocidad de corte, es decir flujo bandedo. A temperaturas mayores (38 °C), el sistema se comporta como un gel, ya que forma una estructura tipo hexagonal inducida por el corte y por la separación de fases (40 °C). En la figura 2a las líneas muestran el ajuste con la ecuación (4). Se observa que el modelo predice los datos experimentales en todo el intervalo de velocidades de corte y a todas las temperaturas estudiadas. Además, el modelo es capaz de predecir la formación y desaparición del plateau en el esfuerzo por medio del parámetro de intensidad de flujo bandedo β_1 . Por otra parte, entre el intervalo de temperaturas de 35 y 37 °C, el modelo

RE10

predice los sigmoides en el esfuerzo, es decir las regiones metaestables III y V. El segundo sigmoide en el esfuerzo se desvanece conforme se va acercando a los puntos críticos en donde Δn se hace muy pequeña ($<10^{-5}$) hasta tender a cero. Por otra parte, como se observa en la figura la curva de 38 °C no es posible normalizarla y hacer que caiga dentro del grupo de curvas debido a que se tiene la inducción de la estructura hexagonal debido al corte. Además, claramente se ve que no presenta el fenómeno de flujo bandedo.

La figura 2b muestra el esfuerzo de corte en función de la velocidad de corte de soluciones de 20 % a 36 °C. Las figuras insertadas muestran las mediciones de birrefringencia como una función de la velocidad de corte de soluciones al 20 % de P103 a 36 °C. Como se observa en la figura, en la primer región newtoniana a bajas velocidades de corte ($\dot{\gamma} \leq 0.1 \text{ s}^{-1}$), no se detectan oscilaciones en Δn . Sin embargo, en la región de aparición de flujo bandedo ($\dot{\gamma} = 10\text{-}100 \text{ s}^{-1}$), se observan oscilaciones caóticas debido a la orientación de las micelas tipo polímero en el flujo no homogéneo. En la segunda región newtoniana ($\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$) las oscilaciones en la birrefringencia desaparecen nuevamente. (Insertos en la figura 2b).

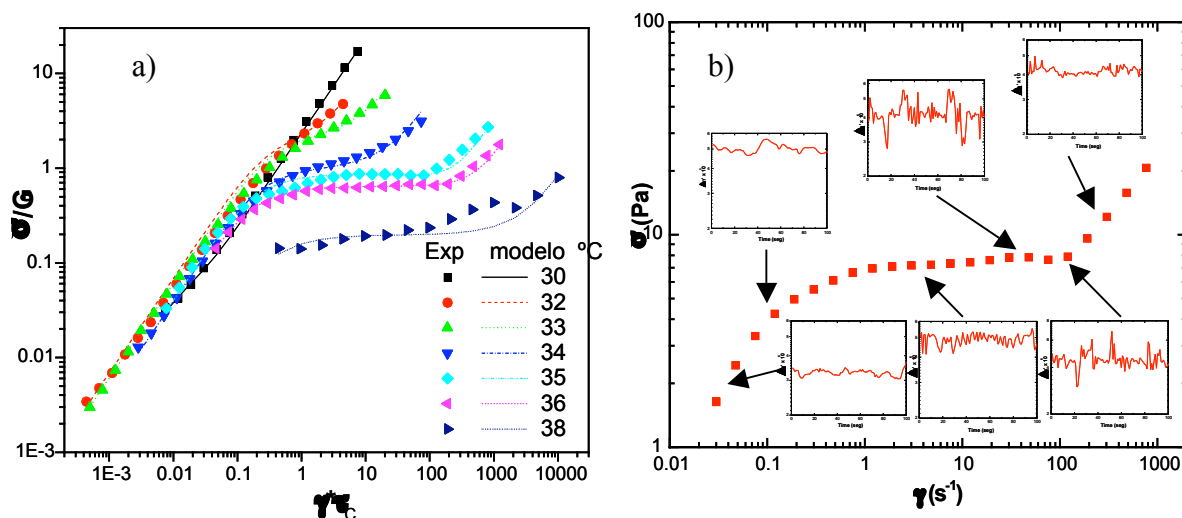


Figura 2. a) Esfuerzo de corte en función de la velocidad de corte normalizado para una solución al 20 % en peso de P103 a diferentes temperaturas. b) Esfuerzo de corte en función de la velocidad de corte de una solución al 20 % de P103 medido a 36 °C. Insertos: birrefringencia en función de la velocidad de corte de soluciones al 20 % P103 y a 36 °C.

Conclusiones

En este trabajo se reportó el diagrama de fases del sistema pluronics P103/agua en función de la temperatura. Se encontró dos regiones isotrópicas a bajas y altas concentraciones de pluronics, una amplia región de cristales hexagonales y una reducida región de micelas tipo polímero que se encontró entre 15 y 25 % de P103 entre 35 y 40 °C. Las mediciones reológicas de corte en estado estacionario en la región de micelas tipo polímero demostraron que a soluciones de 20 % P103 el sistema presenta el fenómeno de flujo bandedo. Este fenómeno se demostró con el estudio reóptico de la solución de 20 % P103 y 36 °C como una función de la velocidad de corte. En las regiones newtonianas, que

RE10

corresponde a bajas y altas velocidades de corte, no se observaron fuertes oscilaciones en la birrefringencia ya que las estructuras inducidas por corte son isotrópicas. Sin embargo, las mediciones de $\Delta n'$ en la región de formación de flujo bandado presenta fuertes oscilaciones indicando la presencia de bandas que se mueven a diferente velocidad, debido a que una banda corresponde a la fase nemática inducida por el corte (la cual es birrefringente) y otra estructura ordenada isotrópica.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) por financiar este trabajo (referencias 38681-E y NC-204)

Referencias

1. Kewei Zhang; Ali Khan. *Macromolecules* 1995, 28, 3807-3812
2. Ramos, L.; Molino, F.; Porte, G. *Langmuir* 2000, 16, 5846
3. Liu, C.; Pine, D. J. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 2121.
4. Soltero, J.F.A.; Bautista, F.; Puig, J.E.; Manero, O. *Langmuir* 1999, 15, 1604.
5. Escalante, J.I.; Hoffmann, H. *Rheol. Acta* 2000, 39, 209.
6. Berret, J.F.; Porte, G.; Decruppe, J.P. *Phys. Rev. E* 1997, 55, 1668
7. Bonn, D.; Meunier, J. *Phys. Rev. E* 1998, 58, 2115
8. Panizza, P. ; Archambault, P. ; Roux, D. *J.Phys. II* 1995, 5, 303.
9. Larson, R.G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*; Oxford University Press, New Cork, 1999
10. Escalante, J.I.; Macias, E.R.; Bautista, F.; Pérez-López, J.H.; Soltero, J.F.A.; Manero, O.; Puig, J.E. *Langmuir* 2003, 19, 6620-6626.