



HAL
open science

Les études de la dynamique du système micellaire P103/Eau et système de rhéoépaississement CTA-n-Fluorobenzoato.

Gabriel Landazuri Gomez

► **To cite this version:**

Gabriel Landazuri Gomez. Les études de la dynamique du système micellaire P103/Eau et système de rhéoépaississement CTA-n-Fluorobenzoato.. Autre. Université de Grenoble; Universidad de Guadalajara (Mexique), 2013. Français. NNT : 2013GRENI056 . tel-00955891

HAL Id: tel-00955891

<https://theses.hal.science/tel-00955891v1>

Submitted on 5 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **MECANIQUE DES FLUIDES PROCÉDES,
ENERGETIQUE**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Gabriel / LANDAZURI** »

Thèse dirigée par « **Yahya/Rharbi** » et
codirigée par « **J. Felix Armando/SOLTERO** »

préparée au sein du **Laboratoire Rhéologie et Procédés**
dans l'**École Doctorale IMEP2**

L'étude de la rhéologie et de la dynamique micellaire dans les copolymères triblocs et dans les systèmes rhéoépaississants CTA-n-Fluorobenzoato

Thèse soutenue publiquement le « **19 Juillet 2013** »,
devant le jury composé de :

Mr, Yahya, RHARBI

Chercheur CNRS,

Président

Mr, Lazhar, BENYAHIA

Professeur, Université du Maine,

Rapporteur

Mr, Leonardo, REJÓN

Ph.D. Professeur assimilé, Electrical Research Institute,

Rapporteur

Mme, Nadia, ELKISSI

Directeur de recherche, UJF,

Membre

Mr, José Inés, ESCALANTE

Ph.D. Professeur, Universidad de Guadalajara,

Membre

Mme, Nancy, TEPALE

Professeur, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Membre



Dr Rharbi Yahya
Laboratoire de Rhéologie UMR 5520
BP 53 Domaine Universitaire
tel 0476825174
Fax 0476825164
rharbi@ujf-grenoble.fr

Rapport sur la thèse de Mr. Gabriel Landazuri.

La thèse de Mr Landazuri a été réalisée en cotutelle entre l'université de Grenoble et l'université de Guadalajara. Elle porte sur le rôle des dynamiques collectives des micelles de copolymères dans le contrôle de leurs comportements rhéologiques. En effet les copolymères amphiphiles peuvent s'auto-assembler dans l'eau pour former diverses microstructures micellaires sphériques, cylindriques ou lamellaires. Leur dynamique est un paramètre crucial pour définir leur spectre d'applications, en particulier, dans le transport de médicaments et dans la synthèse de matériaux mésostructurés. Les micelles se structurent en continu: elles peuvent se former et se dissocier en monomères, fusionner ou fissionner. La thèse de Mr. **Gabriel Landazuri** a contribué de manière significative à la compréhension de la synergie entre la dynamique micellaire, la rhéologie dans les copolymères triblocs à base de polyoxide d'éthylène (PEO) et de polyoxide de propylène (PPO). En particulier, il a contribué au développement de méthodologies adéquates pour mesurer directement les dynamiques micellaires collectives (fusion et fission).

Une partie des travaux de Mr. Landazuri a été déjà jugé par des comités de lectures très sélectifs et publiés dans 4 journaux de rang A en plus de deux autres en cours de rédaction. Puisque les travaux de Mr. Landazuri ont été déjà jugés favorablement par 4 différents comités de spécialistes, il a donc rempli pleinement les conditions pour obtenir le diplôme de doctorat Français. Je ne peux donc qu'être favorable à la soutenance de sa thèse.

Le Jury est composé d'experts dans le domaine de physique et de mécanique des polymères en France et au Mexique. Il est constitué de chercheurs de rang A (4 professeurs, 1 directeur de recherche au CNRS et 1 chercheur CNRS (HDR)) avec 2 rapporteurs (un Français et un Mexicain). La thèse se déroulera par vidéo conférence sur deux sites (Guadalajara et Grenoble). Le rapporteur Français, Prof Benyahya est un spécialiste de la rhéologie des systèmes auto assemblables, il est par ailleurs le président du Groupe Français de rhéologie. Le rapporteur choisi par les Mexicains (Prof Nancy Tepale Ochoa) est une professeur de Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Elle travail sur la physicochimie des surfactants et des copolymères. Elle a publié 9 articles et 1 chapitre de livre (voir CV).

Grenoble 20/06/2013

Rharbi Yahya



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías

SECRETARÍA ACADÉMICA / COORDINACIÓN DE POSGRADOS

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



**“ESTUDIOS DE LA DINÁMICA MICELAR DEL SISTEMA
P103/AGUA, Y DEL ESPESAMIENTO AL CORTE DEL
SISTEMA CTA-N-FLUOROBENZOATO”**

TRABAJO QUE CON CARÁCTER DE:

TESIS

PRESENTA:

M.enC. GABRIEL LANDÁZURI GÓMEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

DIRECTOR DE TESIS: Dr. JOSÉ INÉS ESCALANTE VÁZQUEZ

CO-DIRECTOR DE TESIS: Dr. J. FELIX ARMANDO SOLTERO MARTÍNEZ

CO-DIRECTOR DE TESIS: Dr. YAHYA RHARBI

ASESOR: Dra. EMMA REBECA MACIAS BALLEZA

GUADALAJARA, JAL., JULIO DE 2013



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías
Secretaría Académica / Coordinación de Posgrados
Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

CUCEI/DCIQ/040/2013

Dr. Enrique Michel Valdivia
Coordinador de Programas Docentes del CUCEI
PRESENTE

Por este medio nos permitimos hacer de su conocimiento, que el trabajo de tesis presentado por el M. en C. Gabriel Landázuri Gómez, para optar al grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química con el tema titulado:

“Estudios de la dinámica micelar del sistema P103/agua, y del espesamiento al corte del sistema CTA-n-Fluorobenzoato”

ha sido revisado por los Lectores asignados por la Junta Académica de este posgrado para tal fin y habiendo reportado que SI CUMPLE con los requerimientos exigidos por la Junta Académica para su realización, por lo que se considera apta para su presentación.

La publicación final se deberá entregar a esta coordinación para poder realizar su examen de grado.

Sin otro particular aprovechamos la oportunidad para reiterarle las seguridades de nuestra atenta y distinguida consideración.

ATENTAMENTE
“PIENSA Y TRABAJA
Guadalajara, Jalisco, 09 de julio del 2013

Junta Académica del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química



Dr. Eduardo Mendizabal Mijares

Dr. Martín Rigoberto Arellano Martínez

Dr. Maximiliano Bárcena Soto

Dr. Norberto Casillas Santana

Dr. Sergio Gómez Salazar

Dr. Carlos Federico Jasso Gastinel

Dr. J. Felix Armando Soltero Martínez

*laura

Bldv. Marcelino García Barragán N° 1421, esq. Calzada Olímpica, C.P. 44430, Guadalajara, Jal., México
Tel. y fax: (33) 3650 3401, 3619 7316 y 3650 1793
www.cucei.udg.mx

DR. ENRIQUE MICHEL VALDIVIA
COORDINADOR DE PROGRAMAS DOCENTES DEL CUCEI
P R E S E N T E

Por medio de la presente me permito hacer de su conocimiento que una vez realizada la revisión y habiendo efectuado las correcciones pertinentes al trabajo de tesis titulado:

"Estudios de la dinámica micelar del sistema P103/agua, y del espesamiento al corte del sistema CTA-n-fluorobenzoato"

elaborado por el M. en C. Gabriel Landázuri Gómez para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química, lo consideramos apto para su presentación. La publicación final se deberá de entregar a la coordinación de Posgrado para realizar su examen de grado.

Sin otro particular aprovecho la oportunidad para enviarle un cordial saludo y me despido de usted.

A T E N T A M E N T E

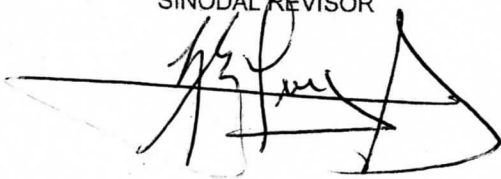
"PIENSA Y TRABAJA"

Guadalajara, Jalisco, 05 de julio del 2013

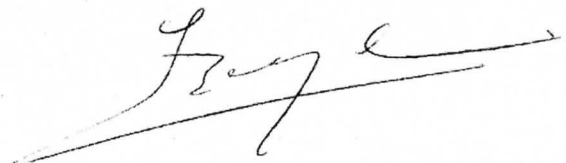
Dr. José Inés Escalante Vázquez
DIRECTOR DE TESIS



Dr. Jorge Emilio Puig Arévalo
SINODAL REVISOR



Dr. Lazhar Benyahia
SINODAL REVISOR





UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías
Secretaría Académica / Coordinación de Programas Docentes

CUCEI/CPDOC/240/2011

C. M. en C. Gabriel Landázuri Gómez
Presente

Por medio de la presente me permito comunicarle que es de aceptarse el tema de tesis el cual se ha solicitado bajo el título:

“Estudios de la dinámica micelar del sistema P103/agua, y del espesamiento al corte del sistema CTA-n-Fluorobenzoato”

mismo que usted desarrollará, con objeto de dar lugar a los trámites conducentes a la obtención de grado de:

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Así mismo le comunico que para el desarrollo de la citada tesis le ha sido designado como **Director** al **Dr. José Inés Escalante Vázquez**, como **Co-Director** al **Dr. J. Félix Armando Soltero Martínez** y como **Asesora** a la **Dra. Emma Rebeca Macías Balleza**.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

“Piensa y Trabaja”

Guadalajara, Jal., 8 de Marzo de 2011

Dr. Enrique Michel Valdivia
Coordinador de Programas Docentes

CENTRO UNIVERSITARIO DE
CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
COORDINACIÓN
DE PROGRAMAS
DOCENTES



Registro 018/11

EMV/sijo



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías
Secretaría Académica / Coordinación de Programas Docentes

CUCEI/CPDOC/455/2013

M. en C. Gabriel Landázuri Gómez
PRESENTE

Por medio del presente hago de su conocimiento que es de aceptarse la incorporación como **Co-Director** de tesis, al **Dr. Yahya Rharbi**, que usted ha solicitado para el trabajo de tesis, cuyo título es: **“Estudios de la dinámica micelar del sistema P103/agua, y del espesamiento al corte del sistema CTA-N-Fluorobenzoato”**, que usted desarrollará para la obtención del grado de **Doctor en Ciencias en Ingeniería Química**.

Sin otro particular de momento aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

“Piensa y Trabaja”

Guadalajara, Jal., 23 de mayo de 2013

Dr. Enrique Michel Valdivia
Coordinador de Programas Docentes

CENTRO UNIVERSITARIO DE
CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
COORDINACIÓN
DE PROGRAMAS
DOCENTES



Registro: 018/2011
EMV/sijo

AGRADECIMIENTOS

Mi más grande agradecimiento al Dr. Armando Soltero ya que sin su ayuda, asesoría y dedicación, este trabajo no se hubiera podido llevar a cabo. Agradezco la enseñanza que me brindo, su gran apoyo, su valioso tiempo y la oportunidad que me brindó para trabajar con sus equipos y recursos. Agradezco también el que me haya brindado la oportunidad de hacer las estancias que realice en Francia.

Quiero agradecer especialmente también al Dr. Yahya Rharbi por su orientación, apoyo, motivación y enseñanzas para la realización del trabajo experimental y teórico. Agradezco también el que me haya brindado la oportunidad (junto con el Dr. Armando) de hacer mi doctorado en co-tutela con la Universidad de Grenoble (Grenoble INP, IMEP2)

Agradezco al Dr. José Inés Escalante por su participación en la dirección de mi tesis de doctorado.

Agradezco a la Dra. Emma R. Macías por su apoyo incondicional y prácticas enseñanzas en la realización de esta tesis. Así como su participación, entusiasmo e iniciativa para hacer más ameno el trabajo diario.

Un agradecimiento a mi familia completa por apoyarme siempre y estar conmigo en todo tipo de situaciones. Todos ellos han hecho posible el que yo ahora pueda llegar a cumplir esta meta. No nombro a cada uno de ellos para no omitir a nadie pero ustedes saben que estoy con ustedes como sé ustedes están conmigo.

Agradezco a mis compañeros y amigos de reología del CUCEI y del Laboratoire de Rheologie por brindarme su amistad y apoyo durante este curso de mi vida. A amigos en general agradezco por apoyarme y ayudarme siempre. No nombro a cada uno para no omitir a nadie pero gracias a todos.

Doy las gracias a CONACYT por la beca que me otorgo, con ella fue posible mi manutención en la realización de mis estudios de doctorado y por costear los pasajes de mis estancias en Grenoble. Doy gracias también al programa Ecos Nord hacer posible la realización de mis estancias de investigación.

Agradezco también al Laboratoire de Rhéologie et Procédés y su gran equipo de trabajo sin olvidar al equipo del CUCEI, otro gran equipo de trabajo.

Agradezco a la Universidad de Guadalajara y al CUCEI así como a la Université de Grenoble.

Contenido	
Agradecimientos.....	VIII
Índice	X
Resumen	XIV
Resumé	XIX
Summary.....	XXIII
CAPÍTULO 1 Introducción.....	1
1.1. Introducción	2
1.2. Alcances	5
1.3 Bibliografía	7
CAPÍTULO 2 Antecedentes Teóricos.....	12
2.1. Introducción	13
2.2. Clasificación de los Tensoactivos	14
2.2.1. Tensoactivos iónicos	14
2.2.2. Tensoactivos no-iónicos.....	16
2.3. Concentración Micelar Crítica (<i>cmc</i>).....	17
2.4. Solubilidad de tensoactivos.....	18
2.5. Estructuras formadas por los tensoactivos	19
2.6. Copolímeros en bloques.....	20
2.6.1. Nomenclatura	22
2.6.2. Formación de agregados	23
2.6.2.1. Micelas	23
2.6.2.2. Micelas unimoleculares.....	24
2.6.2.3. Micelas multimoleculares	24
2.6.2.4. Estructuras líquido cristalinas	25
2.6.3. Composición y nombre comerciales	25
2.6.4. Propiedades de los copolímeros en bloques.....	26
2.6.5. Aplicaciones de los copolímeros en bloques	26
2.7. Conceptos de Reología.....	27
2.7.1. Ecuaciones Constitutivas Simples	27
2.7.2. Clasificación reológica de los fluidos	30

2.7.3. Mediciones reológicas.....	32
2.7.4. Concepto de Viscosidad.....	33
2.8 Bibliografía	34
CAPÍTULO 3 Transición morfológica en micelas de copolímero tribloque	37
3.1 Introducción	38
3.1.1. Cinética en micelas de tensioactivo	38
3.1.2. Cinética de las micelas de copolímero de bloque	39
3.1.2.1. Dinámica en el equilibrio en copolímeros de bloque.....	40
3.1.2.2. Dinámica de formación de micelas de copolímeros en bloque.....	40
3.1.2.3. Dinámica de transición esfera-a-cilindro en copolímeros en bloque..	40
3.2. Materiales y métodos	42
3.3. Resultados y discusión.....	43
3.3.1. Dinámica micelar de copolímeros tribloque/Agua	43
3.3.2. Estructura micelar de las soluciones acuosas de Pluronic.....	44
3.3.3. Experimentos cinéticos usando la intensidad total de dispersión	49
3.3.4. Cinética del tamaño micelar.....	52
3.3.5. Decaimiento cinético de la relación de aspecto	52
3.3.6. Velocidad de intercambio	54
3.3.7. Efecto de la temperatura en el proceso de crecimiento.....	57
3.3.8. Cinética de la distribución de tamaños	59
3.3.9. Transición de micelas alargadas a micelas esféricas.....	60
3.3.10. Mecanismo del proceso de crecimiento	61
3.3.11. Números de agregación.....	63
3.4. Conclusiones	64
3.5. Bibliografía	66
CAPÍTULO 4 Tiempos reológicos de relajación del sistema P103/Agua en el	
régimen de transición de esferas a cilindros	71
4.1 Introducción	72
4.2 Marco teórico	74
4.3 Materiales y métodos	75
4.4 Resultados y discusión	76

4.5 Conclusiones	91
4.6. Bibliografía	93
CAPÍTULO 5 Dinámica micelar en equilibrio de copolímeros tribloque	
soluciones acuosas (P103, P84, L64, F108).....	95
5.1. Introducción	96
5.2. Materiales y métodos	98
5.3. Resultados y discusión	99
5.3.1. Intercambio dinámico	100
5.3.2. Barrera de energía para fusión y fragmentación	105
5.4. Conclusiones	118
5.5. Bibliografía	120
CAPÍTULO 6 Efecto de la posición del flúor sobre la hidratación de los	
hidrótopos orto, meta y para fluorobenzoato	123
6.1. Introducción	124
6.2. Materiales y métodos	126
6.3. Marco teórico	128
6.3. Resultados y discusión	132
6.4.1. Ácidos fluorobenzoicos.....	132
6.4.2. Fluorobenzoatos de hexadeciltrimetilamonio	135
6.4.2.1. Hexadeciltrimetilamonio o-fluorobenzoato (HTA2FB)	135
6.4.2.2. Hexadeciltrimetilamonio m-fluorobenzoato (HTA3FB)	140
6.4.2.3. Hexadeciltrimetilamonio p-fluorobenzoato (HTA4FB)	141
6.4.3. Área por molécula adsorbida en la interfase aire / solución	145
6.4.4. Eficiencia de superficie-activa de los agentes tensioactivos.....	146
6.5. Aplicación de la teoría micelas mixtas	146
6.6. Simulación por computadora	147
6.7 Conclusiones	149
6.5. Bibliografía	153
CAPÍTULO 7 Espesamiento al corte del sistema CTA-n-Fluorobenzoato/Agua.....	159
7.1 Introducción	160
7.2 Materiales y métodos	162

7.3. Marco teórico	163
7.3.1. Espesamiento al corte en soluciones micelares.....	163
7.4 Resultados y discusión	168
7.4.1. Selección de condiciones de operación.....	168
7.4.2. Estado transitorio (inicio de flujo)	171
7.4.2.1. Velocidades de corte críticas.....	179
7.4.2.2. Tiempos de inducción	183
7.4.3. Estado estacionario	191
7.4.3.1. Índices de espesamiento.....	197
7.4.3.2. Barridos de corte	202
7.5 Conclusiones	208
7.6. Bibliografía	210
Resumé étendu.....	217
Anexos	239

Resumen

Este trabajo se enfoca en el estudio de sistemas micelares formados por tensioactivos no iónicos tipo tribloque y tensioactivos catiónicos a concentraciones y temperaturas donde se formen micelas esféricas y micelas tipo gusano. Este tipo de estructuras puede formarse por naturaleza propia del sistema al someterlo a condiciones adecuadas de concentración y temperatura o a la inducción de las mismas al añadir sales orgánicas, inorgánicas o mediante la aplicación de esfuerzos de corte a los sistemas tensioactivo/agua.

Los copolímeros de bloque anfifílicos se auto-ensamblan en el agua en forma de agregados micelares con morfologías diversas. A diferencia de tensioactivos de bajo peso molecular, que son dinámicamente activos, copolímeros de bloques presentan una cinética de lenta a congelada. La transición dinámica de estos materiales es particularmente importante para la administración de fármacos. La dinámica de micelas de copolímero está dominada por dos procesos: el primero consiste en inserción-expulsión de cadenas de copolímero y el segundo implica la fusión y fragmentación de las micelas completas. Tanto las teorías y experimentos de asignación al azar han sugerido que la fusión y la fragmentación no son relevantes en micelas de copolímeros de bloque en equilibrio. Mientras tanto se encontró que fusión y fragmentación es particularmente importante en la transición esfera-a-cilindro. En este trabajo se supervisa la dinámica de fusión y fragmentación el equilibrio y fuera del equilibrio en el copolímero tribloque de poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno). Utilizamos una técnica de fluorescencia, que explota la aleatorización de un derivado hidrófobo de pireno entre micelas como una herramienta para investigar la fusión y la fragmentación. Se usa también la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) para evaluar la transición estructural en una solución micelar al modificar la temperatura del sistema así como la estructura propia del sistema a determinadas condiciones de concentración - temperatura.

Se describe la cinética de transición de micelas esféricas a micelas alargadas en el sistema P103/agua en experimentos de salto de temperatura usando DLS así como la estructura micelar en equilibrio en función de temperatura y concentración de los sistemas P103/agua, P84/agua y L64/agua por dispersión de luz. Se determinó también la dinámica de transición de una morfología a otra así como las velocidades a las que se efectúan dichas transiciones.

En P103, la dinámica de crecimiento presentan un proceso relativamente lento con un tiempos característicos que van desde 700 s a varias horas. Esta cinética se puede cuantificar de forma equivalente por la intensidad de dispersión, el radio hidrodinámico o longitud micelar. Se demuestra que las micelas crecen en forma de barras largas en todo el proceso de crecimiento. El aumento lineal de la velocidad de relajación al aumentar la concentración de copolímero demuestra que esta transición está dominada por un mecanismo que implica fusión y fragmentación de micelas de tamaño normal. Se demuestra que el crecimiento se produce por fusión-fragmentación al azar de todas las micelas. Los decaimientos de crecimiento no pueden explicarse si el proceso solo implicara la adición sucesiva de micelas esféricas a micelas cilíndricas. Las constantes de velocidad se estimaron para el caso de fusión fragmentación aleatoria y resultaron ser de segundo orden para la fusión (k_{fus}) y de primer orden para fragmentación (k_{fra}).

Soluciones acuosas de P103 presentan agregados micelares en forma de esfera a temperaturas por encima de la T_{mc} (aproximadamente 18°C para 3 % en peso) y por debajo de 32°C. A temperaturas por encima de 32°C se forman micelas cilíndricas teniendo como límite superior la temperatura de enturbiamiento la cual varía con la concentración. Los radios hidrodinámicos de micelas formadas en soluciones acuosas de P84 y L64 aumentan por encima de 47 y 42°C respectivamente y se sugiere que crecen en forma de cilindros

Se realizaron experimentos de relajación de esfuerzos donde se mide la relajación temporal del esfuerzo después de una deformación instantánea a soluciones acuosas de P103 usando los reómetros TA Ares 22 y en el Ares G2. Los tiempos (o velocidades) de relajación se comparan con los obtenidos por dispersión de luz y se presenta su relación con los tamaños micelares. La relajación de esfuerzos presentó comportamiento Maxwelliano. Los tiempos de relajación presentaron dependencia de la temperatura con comportamientos característicos en los regímenes de micelas esféricas y micelas alargadas respectivamente. A diferentes concentraciones, la dependencia de la temperatura de los tiempos de relajación conservo la misma forma, aunque es más marcada su dependencia a concentraciones altas. En el régimen de micelas alargadas se obtuvo dependencia tipo Arrhenius de los tiempos de relajación a partir de cierta temperatura dependiente de la concentración de copolímero.

En este trabajo se presenta también la dinámica micelar en equilibrio de copolímeros tribloque en soluciones acuosas medidas por espectroscopia de fluorescencia así como los mecanismos dinámicos que tienen lugar en el equilibrio al haber intercambio de las cadenas poliméricas constituyentes de las micelas. Se demuestra, por primera vez, que la fusión y la fragmentación tienen lugar en el equilibrio en micelas de copolímero tribloque.

Se muestra que la fusión y la fragmentación se llevan a cabo entre micelas de tamaño normal en el equilibrio en los copolímeros tribloque P103, P84, L64, F108 y L101 con una velocidades del orden de 10^6 más lento que la velocidad de expulsión e inserción de cadena.

En el caso del copolímero P103, se encontró que la dinámica micelar es dominada por el núcleo micelar en el régimen de micelas esféricas donde al incrementarse la temperatura, la fluidez del núcleo va disminuyendo perdiendo contenido de humedad hasta tener micelas con un núcleo compacto y entonces la coraza micelar toma el control del proceso dinámico lo que ocurre justamente al pasar al régimen de micelas alargadas. Debido al cambio del factor dominante del proceso cinético, las energías de activación presentaron signo contrario en los dos regímenes micelares encontrados.

Para los copolímeros F108 y P84 se encontró un cambio en las velocidades de fusión y fragmentación al cambiar del régimen de micelas esféricas al de micelas alargadas. En el caso de la velocidad de primer orden (k_{frag}) en el régimen de micelas alargadas esta se mantiene alrededor de un valor constante a diferentes temperaturas. Para la velocidad de segundo orden (k_{fus}) al cambiar de régimen micelar en P84, la energía de activación cambia siendo mayor en el caso de micelas alargadas. Para F108 la energía de activación de dicha velocidad (k_{fus}) conserva el mismo valor en ambos regímenes.

El sistema L64/agua presentó energías de activación positivas y una sola tendencia lineal en ambas componentes de la velocidad aparente lo cual sugiere que las micelas no logran formar agregados largos en el rango de temperaturas estudiado sino quizás solamente micelas elípticas. No se pudo ir más allá en los límites superior e inferior de temperatura debido a la cercanía del punto de enturbiamiento y la T_{mc} .

En el sistema micelar L101/agua, el intervalo de temperatura para el estudio de la dinámica micelar es estrecho y se encuentra a temperaturas entre 7 y 12 °C lo cual hace difícil el

desarrollo de los experimentos, sin embargo se logró medir las velocidades de reordenamiento aparentes las cuales presentaron también una dependencia lineal con la concentración de micelas. Empero, en este caso se tiene que trabajar a concentraciones menores para determinar los valores correctos de las componentes de velocidad de primero y segundo orden.

En este trabajo, se estudia también al sistema micelar CTAnFB siendo n la sustitución del flúor en las posiciones orto (F:1), meta (F:2) y para (F:3), es decir, los sistemas CTAortoFB/agua, CTAmetaFB/agua y CTApraFB/agua a bajas concentraciones. Se presenta un estudio de la simulación de dinámica molecular de la hidratación de los tensioactivos orto- meta- y para-fluorobenzoato y su efecto en la micelización. La simulación se hace a partir de datos obtenidos de mediciones de tensión superficial, pH y conductimetría usando el software AMBER10 suite de simulación molecular. Las simulaciones computacionales indican que la hidratación de 4FBA y 3FBA es más estrecha que la del isómero orto, produciendo así una entropía más favorable para la formación de micelas que es revelado por un menor cac , mayor insolubilidad, y superior $pC_{\pi=20}$. Además, la inclusión del grupo hidrocarburo p-fluorobenzoato producirá una mejor alianza entre colas HTA^+ y menor contacto agua/hidrocarburo en la superficie de las micelas.

Los resultados sugieren que la diferencia de comportamiento es una combinación de la diferencia de entropía de micelización del contraíón, y efectos estéricos de la inclusión de los contraiones en la empalizada micelar. Los isómeros que liberan más moléculas de agua en la formación de micelas y con inclusión mejor y más fuerte en la empalizada micelar reduciendo el área de contacto micela hidrocarburo-agua producirán las micelas más estables, con una cmc inferior y una mayor posibilidad de formar micelas cilíndricas. Estas condiciones pueden ser utilizadas para facilitar los diferentes tipos de diseño de micelas reduciendo el enfoque de ensayo y error utilizado actualmente.

Se estudia el efecto de los contraiones orgánicos hidrótrópos, 2-, 3-, y 4-fluorobenzoato (2FB-, 3FB-, y 4FB-, respectivamente), en el comportamiento de espesamiento al corte de soluciones micelares acuosas tipo cilindro de sus sales con cationes de cetiltrimetilamonio (CTA2FB, CTA3FB y CTA4FB). El sistema CTA2FB/agua no muestra espesamiento al corte debido a que sólo se forman micelas esféricas en el rango de concentración estudiado. Soluciones acuosas de CTA3FB y CTA4FB forman micelas cilíndricas y experimentan la

transición de espesamiento al corte debido a la formación de estructuras inducidas por corte (SIS). Para soluciones micelares de CTA3FB, la transición de espesamiento al corte es más fuerte y aparece a velocidades de corte más bajas que las de CTA4FB. Estas discrepancias detectadas entre los tres agentes tensioactivos estudiados están relacionadas con las diferencias de hidrofobicidad del contraíón es decir, 3FB-> 4FB-> 2FB-. Por otra parte, la penetración de los contraiones en el núcleo y la neutralización de la carga de la superficie de los agregados de tensoactivo inducen el crecimiento micelar de acuerdo con la serie de aniones Hofmeister. Los resultados indican que los tensioactivos 3 - y 4- forman una fase fuertemente viscoelástica como se deduce del aumento del esfuerzo de corte y del gran aumento en la primera diferencia de esfuerzo normal (N_1) determinada aquí después del esfuerzo crítico (o velocidad de corte) para espesamiento por corte.

Résumé

Cette thèse se concentre sur l'étude des systèmes micellaires formé par des copolymères triblocs (tensioactifs non ioniques) et les tensioactifs cationiques à des concentrations et des températures où micelles sphériques et micelles sont formées. De telles structures peuvent être formées spontanément lorsque le système est soumis à des conditions appropriées de la concentration et de la température ou à l'induction d'entre elles en ajoutant des sels inorganiques ou organiques, ou en appliquant des contraintes de cisaillement au système tensioactif/eau.

Copolymères à blocs amphiphiles s'auto-assembler dans l'eau sous forme d'agrégats micellaires avec diverses morphologies. Contrairement aux agents tensioactifs de faible poids moléculaire, qui sont dynamiquement actif, des copolymères à blocs présentent une cinétique lente ou jusqu'à ce que congelé. La dynamique de la transition de ces matériaux est particulièrement crucial pour la livraison de drogue. La dynamique de copolymère micelles est dominé par deux processus: la première implique l'insertion-expulsion des chaînes de copolymère et le second implique la fusion et la fragmentation des micelles appropriées. Les théories et les expériences randomisées ont suggéré que la fusion et la fragmentation ne sont pas pertinentes dans des micelles de copolymères à blocs en équilibre. En attendant la fusion et la fragmentation a été jugée particulièrement importante dans la transition sphère à tige. Dans cette communication, on surveiller la fusion et la fragmentation dynamique à l'équilibre dans le copolymère tribloc poly (oxyde d'éthylène)-poly (oxyde de propylène)-poly (oxyde d'éthylène). Nous utilisons une technique fluorescent, qui exploite la randomisation de dérivé de pyrène hydrophobe entre micelles comme un outil pour sonder la fusion et la fragmentation.

Technique de diffusion de la lumière dynamique (DLS) a été utilisée pour évaluer la transition de la structure dans des solutions micellaires en changeant la température du système et de la structure du système lui-même à une concentration donnée - les conditions de température.

Décrit cinétique de transition de micelles sphériques - micelles allongées dans le système P103/eau expérience de saut de température à l'aide de DLS et la structure micellaire à l'équilibre en fonction de la température et de la concentration des systèmes P103/eau, P84/eau et L64/eau par diffusion de la lumière. On a également déterminé la dynamique de transition autre morphologie et la vitesse à laquelle ces transitions ont lieu.

Dans P103, la dynamique de croissance expose un processus relativement lent par les temps caractéristiques allant de 700 s à plusieurs heures. Cette cinétique peut être quantifié de façon équivalente par l'intensité de diffusion, le rayon hydrodynamique ou la longueur des micelles. Nous montrons que les

micelles poussent en longues barres au long du processus de croissance. L'augmentation linéaire de la vitesse de relaxation en augmentant la concentration du copolymère, montre que cette transition est dominé par un mécanisme qui comprend la fusion et la fragmentation des micelles de taille normale. Nous montrons que la croissance se produit par hasard fusion-fragmentation des micelles. Les désintégrations de croissance ne peuvent pas être expliqués si le processus implique seulement addition successive de micelles sphériques des micelles en forme de tige. Les constantes de vitesse ont été estimés pour le cas de la fragmentation aléatoire et fusion prouvé second ordre pour la fusion (k_{fus}) et de premier ordre pour la fragmentation (k_{frag}).

Les solutions aqueuses de P103 présents agrégats micellaires sphériques, à des températures supérieures à la température micellaire critique (cmt) (environ 18 °C pendant 3% en poids) et inférieure à 32 °C. A des températures supérieures à 32 °C micelles en forme de bâtonnets sont formés ayant comme limite supérieure de la température de point de trouble qui varie avec la concentration. Le rayon hydrodynamique des micelles formées dans des solutions aqueuses de P84 et L64 hausse au-dessus de 47 et 42 °C respectivement pour former des micelles cylindriques.

Expériences de relaxation des contraintes ont été effectuées où assouplissement temporaire de stress est mesuré après une déformation instantanée dans des solutions aqueuses de P103 en utilisant le TA Ares G2 et le TA Ares 22 rhéomètres. Les temps de relaxation (ou taux) sont comparés avec ceux obtenus par diffusion de la lumière et de son rapport à la taille des micelles est montré. La relaxation des contraintes comportement Maxwellian présenté. Les temps de relaxation ont montré la dépendance de la température avec des comportements caractéristiques des régimes de micelles sphériques et allongées respectivement. À différentes concentrations, la dépendance en température des temps de relaxation présentent la même forme, mais est une dépendance plus marquée à des concentrations élevées. Dans le régime de la forme allongée obtenu Arrhenius dépendance du temps de relaxation, à partir d'une certaine température en fonction de la concentration en copolymère.

Ce document décrit également la dynamique à l'équilibre dans les copolymères triblocs solutions aqueuses micellaires mesurées par spectroscopie de fluorescence, ainsi que des mécanismes dynamiques qui se produisent à l'équilibre d'échange ayant des chaînes polymères constitutifs des micelles. Nous montrons, pour la première fois, que la fusion et la fragmentation se déroulent à l'équilibre dans les micelles de copolymères triblocs.

Il est montré que la fusion et la fragmentation sont effectuées entre micelles de taille normale à l'équilibre dans les copolymères triblocs P103, P84, L64, L101 et F108 avec des taux de l'ordre de 10^6 plus lent que le taux d'éjection et d'insertion chaîne.

Dans le cas d'un copolymère P103, il a été constaté que la dynamique est dominée par le noyau micellaire dans le régime de micelles sphériques où la température augmente, la fluidité du noyau diminue à mesure que la micelle perd teneur en eau d'avoir micelles avec un noyau compact, puis la coquille micellaire prend contrôle du processus dynamique qui arrive juste traverser au régime micelles allongée. En raison du changement de la procédure facteur dominant cinétique, l'énergie d'activation présentés signe opposé dans les deux systèmes micellaires trouvés.

Pour les copolymères F108 et P84 il a été constaté un changement dans les taux de fusion et la fragmentation lors du passage du sphérique régime des micelles allongée. Dans le cas de la vitesse de premier ordre (k_{frag}) dans le régime de micelles allongé présente est maintenue autour d'une valeur constante à des températures différentes. Par la vitesse de deuxième ordre (k_{fus}) quand changer régime micellaire en P84, les variations de l'énergie d'activation étant plus élevé dans le cas de micelles allongées. Pour F108 l'énergie d'activation de ce taux (k_{fus}) conserve la même valeur dans les deux régimes.

Système L64/eau présenté énergies d'activation positive et une tendance linéaire unique dans les deux composantes de la vitesse apparente qui suggère que les micelles ne parviennent pas à former des agrégats de long dans la plage de température étudiée, mais peut-être seulement micelles elliptiques. Il n'était pas possible d'aller plus loin dans la température supérieure et inférieure en raison de la proximité du point de trouble et le *tmc* respectivement.

Dans le système micellaire L101/eau, la gamme de température pour l'étude de la dynamique micellaires est étroite et se trouve à des températures entre 7 et 12 °C, ce qui fait qu'il est difficile de développer des expériences, mais il a été possible de mesurer les taux de réarrangement apparent qui ont également montré une dépendance linéaire de la concentration de micelles. Mais dans ce cas, il est nécessaire de travailler à des concentrations plus faibles afin de déterminer les valeurs correctes des composantes de vitesse de première et de deuxième ordre.

Dans cet article, nous étudions également la CTAnFB système micellaire être n la substitution de fluor en position ortho (F: 2), meta (F: 3) et para (F: 4), à savoir les systèmes CTAortoFB / eau CTAmetaFB / eau et CTApraFB / eau à des concentrations diluées. Nous avons présenté une étude de la dynamique de la simulation moléculaire de l'hydratation de tensioactifs ortho-, méta-, para-fluorobenzoate et son effet sur la formation de micelles. La simulation a été faite à partir des données obtenues à partir de mesures de la tension de surface, le pH et conductimétrie l'aide du logiciel AMBER10 suite de simulation moléculaire. Des simulations informatiques indiquent que l'hydratation 4FBA 3FBA et est plus étroit que le isomère ortho, produisant ainsi une entropie plus favorable pour la

formation de micelles est suggéré par une concentration inférieure critique d'agrégation (*cac*), une plus grande insolubilité, et supérieur $pC_{\pi=20}$. En outre, l'inclusion d'un groupe d'hydrocarbures p-fluorobenzoate va produire une meilleure entente entre les queues HTA⁺ et hydrocarbure / eau contact inférieure à la surface des micelles.

Les résultats de ce travail suggèrent que la différence de comportement est une combinaison de différence d'entropie de la formation de micelles de contre-ion, et les effets stériques de l'inclusion des contre-ions dans la palissade micellaire. Les isomères qui libèrent plus de molécules d'eau sur micellisation et avec la meilleure et la plus étroite à l'inclusion de la palissade micellaire réduction de l'extension du contact des hydrocarbures de l'eau des micelles produiront les micelles plus stables, avec *cmc* inférieure et plus grande possibilité de former des micelles en forme de tige. Ces conditions peuvent être utilisés pour faciliter la conception de différents types de micelles réduisant l'approche par essais et erreurs utilisé de nos jours.

Ont étudié l'effet des contre-ions organiques hydrotropes, 2 -, 3 - et 4-fluorobenzoïque (2FB-, 3FB-et 4FB-, respectivement), sur le comportement d'épaississement par cisaillement de solutions aqueuses micellaires de micelles en forme de tige de leurs sels avec des cations de cétyltriméthylammonium (CTA2FB, CTA3FB et CTA4FB) ont été étudiés. Système CTA2FB/eau ne présente épaississement par cisaillement parce que les micelles sphériques sont formées au cours de la plage de concentrations étudiées. Des solutions aqueuses CTA3FB et CTA4FB formées micelles cylindriques et subissent la transition épaississant au cisaillement lié à l'apparition et à la croissance de la dite phase induite par cisaillement ou SIS. Pour CTA3FB/eau système, le passage de l'épaississement de cisaillement est plus forte et apparaît à des taux de cisaillement plus faible que celle de la CTA4FB/system. Ces anomalies détectées entre les trois tensioactif étudié sont dues aux différences entre l'hydrophobie contre-hydrotropique dire; 3FB-> 4FB-> 2FB-. De plus, la pénétration des contre-ions dans le noyau et la charge de neutralisation de la surface des agrégats de tensioactifs induit la croissance micellaire selon l'Hofmeister forme série d'anions. Les résultats indiquent que le 3- et 4-tensioactifs forment une phase fortement viscoélastique déduite de l'augmentation de la contrainte de cisaillement et de la forte augmentation de la première différence de contrainte normale (N1) déterminés ci-après la contrainte critique (ou taux de cisaillement) pour épaississement par cisaillement.

Summary

This work focuses on the study of micellar systems formed by triblock copolymers (nonionic surfactants) and cationic surfactants at concentrations and temperatures where spherical micelles and wormlike micelles are formed. Such structures can be formed spontaneously when the system is subjected to appropriate conditions of concentration and temperature or to the induction of them by adding organic or inorganic salts, or by applying shear stresses to the systems surfactant/water.

Amphiphilic block copolymers self-assemble in water as micelle aggregates with diverse morphologies. Unlike low molecular weight surfactants, which are dynamically active, block copolymers exhibit a slow to frozen kinetic. The transition dynamic of these materials is particularly crucial for drug delivery. The dynamic of copolymer micelles is dominated by two processes; the first involves insertion-expulsion of copolymer chains and the second involves fusion and fragmentation of proper micelles. Both the theories and randomization experiments have suggested that fusion and fragmentation are not relevant in block copolymer micelles at equilibrium. Meanwhile fusion and fragmentation was found to be particularly important in the sphere-to-rod transition. In this communication we monitor the fusion and fragmentation dynamic at equilibrium in the triblock copolymer Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide). We use a fluorescent technique, which exploits the randomization of hydrophobic pyrene derivative between micelles as a tool to probe the fusion and fragmentation.

Dynamic Light Scattering (DLS) technique was used to evaluate the structural transition in micellar solutions by changing the temperature of the system and the structure of the system itself at given concentration - temperature conditions.

Transition kinetics spherical to rodlike micelles is described in P103/water system by temperature jump experiments following the hydrodynamic radius and intensity using DLS and the micellar structure in equilibrium depending on temperature and concentration for P103/water, P84/water and L64/water systems by light scattering. Transition dynamics from one morphology to another was determined and the rates at which these transitions take place.

In P103, the growth dynamics exhibits a relatively slow process with characteristic times ranging from 700 s to several hours. This kinetic can be quantified equivalently by the scattering intensity, the hydrodynamic radius or micelle length. We show that the micelles grow as long rods throughout the growth process. The linear increase of decay rate with increasing the copolymer concentration shows that

this transition is dominated by a mechanism involving fusion and fragmentation of proper micelles. We show that the growth occurs by random fusion-fragmentation of all micelles. The growth decays cannot be explained if the process involves only successive addition of spherical micelles to the rod-like micelles. The second order rate constant for fusion is estimated for the case of random fusion fragmentation with a constant k_{fus} and first order for fragmentation k_{frag} .

Aqueous solutions of P103 present spherical micellar aggregates at temperatures above the critical micellar temperature (*cmt*) (approximately 18 °C for 3 wt %) and below 32 °C. At temperatures above 32 °C rodlike micelles are formed having as upper limit the cloud point temperature which varies with the concentration. The hydrodynamic radius of micelles formed in aqueous solutions of P84 and L64 rise above 47 and 42 °C respectively to form cylindrical micelles.

Stress relaxation experiments were carried out where temporary relaxation of stress is measured after an instantaneous deformation in P103 aqueous solutions using the TA Ares G2 and the TA Ares 22 rheometers. Relaxation times (or rates) are compared with those obtained by light scattering and its relation to the micelle sizes is shown. The stress relaxation present Maxwellian behavior. Relaxation times showed temperature dependence with characteristic behaviors in the spherical and elongated micelles regimes respectively. At different concentrations, the temperature dependence of the relaxation times present the same shape, but is more marked dependence at high concentrations. In the regime of elongated micelles Arrhenius type dependence of the relaxation times is obtained from a certain temperature depending on the copolymer concentration.

This paper also describes the dynamic at equilibrium in micellar triblock copolymers aqueous solutions measured by fluorescence spectroscopy as well as dynamic mechanisms that occur in equilibrium having exchange of constituent polymer chains of the micelles. We show, for the first time, that fusion and fragmentation take place at equilibrium in triblock copolymer micelles.

It is shown that fusion and fragmentation are performed among normal sized micelles at equilibrium in triblock copolymers P103, P84, L64, L101 and F108 with rates of the order 10^6 slower than the rate of exit and insertion chain.

In the case of copolymer P103, it was found that the dynamics are dominated by the micellar core in the spherical micelles regime where increasing temperature, the core fluidity decreases as the micelle loses water content to have micelles with compact core, then the micellar shell takes control of the dynamic process that happens just crossing to the elongated micelles regime. Due to the change of the

kinetic process dominant factor, the activation energies presented opposite sign in both micellar systems found.

For copolymers F108 and P84 it was found a change in the rates of fusion and fragmentation when changing from spherical to elongated micelles regime. In the case of the first order rate (k_{frag}) in the elongated micelles regime this is maintained around a constant value at different temperatures. For the second order rate (k_{fus}) when change micellar regime in P84, the activation energy changes being higher in the case of elongated micelles. For F108 the activation energy for this rate (k_{fus}) retains the same value in both regimes.

L64/water system presented activation energies positive and a single linear trend in both components of the apparent velocity suggesting that micelles fail to form long aggregates in the temperature range studied but perhaps only elliptical micelles. It was not possible to go further in the upper and lower temperature due to the proximity of the cloud point and the *tmc* respectively.

In L101/water micellar system, the temperature range for the study of micellar dynamics is narrow and is located at temperatures between 7 and 12 °C which makes it difficult to develop the experiments, however it was possible to measure the rates of apparent rearrangement which also showed a linear dependence on the concentration of micelles. But in this case it is necessary to work at lower concentrations to determine the correct values of the velocity components of first and second order.

In this paper, we study also the micellar system CTAnFB being n the fluorine substitution in the positions ortho (F:2), meta (F:3) and para (F:4), ie systems CTAortoFB/water CTAMetaFB/water and CTAparaFB/water at diluted concentrations. We presented a study of the molecular dynamics simulation of hydration of surfactants ortho- meta- and para-fluorobenzoate and its effect on micellization. The simulation was made from data obtained from measurements of surface tension, pH and conductimetry using the software AMBER10 molecular simulation suite. Computer simulations indicate that the hydration 3FBA 4FBA and is narrower than the ortho isomer, thereby producing a more favorable entropy for micelle formation is suggested by a lower critical aggregation concentration (cac), greater insolubility, and higher $pC_{\pi=20}$. Moreover, the inclusion of p-fluorobenzoate hydrocarbon group will produce a better arrangement between the HTA⁺ tails and lower hydrocarbon/water contact at the micelle surface.

Results of this work suggest that the difference in behavior is a combination of difference in entropy of the counterion micellization, and in the steric effects of the inclusion of the counterions in the micelle palisade. The isomers that liberate more water molecules on micellization and with better and

tighter inclusion in the micelle palisade reducing the extension of the micelle hydrocarbon–water contact will produce the more stable micelles, with lower cmc and greater possibility of forming rod-like micelles. These conditions may be used to facilitate the design different kinds of micelles reducing the trial-and-error approach used nowadays.

The effect of the organic hydrotropic counterions, 2-, 3-, and 4-fluorobenzoate (2FB^- , 3FB^- , and 4FB^- , respectively), on the shear thickening behavior of rod-like micellar aqueous solutions of their salts with cetyltrimethylammonium cations (CTA2FB, CTA3FB, and CTA4FB) were studied. CTA2FB/water system does not exhibit shear thickening because only spherical micelles are formed over the concentration range studied. CTA3FB and CTA4FB aqueous solutions formed cylindrical micelles and undergo the shear thickening transition related with the appearance and growth of the so-called shear induced phase or *SIS*. For CTA3FB/water system, the shear thickening transition is stronger and appears at lower shear rates than that of the CTA4FB/system. These discrepancies detected between the three surfactant studied are due to the differences among the hydrotropic counterion hydrophobicity i.e.; $3\text{FB}^- > 4\text{FB}^- > 2\text{FB}^-$. Moreover, the penetration of the counterions into the core and charge neutralization of the surface of the surfactant aggregates induces micellar growth according to the Hofmeister-like anion series. The results indicate that the 3- and 4-surfactants form a strongly viscoelastic phase as deduced from the increase in shear stress and of the large increase in the first normal stress difference (N_1) determined here after the critical stress (or shear rate) for shear thickening.

CAPÍTULO 1

Introducción

1. Introducción

Los tensioactivos son sustancias anfífilas que producen una disminución de la tensión superficial o interfacial y pueden formar una gran variedad de microestructuras al disolverlos en agua u otros solventes polares o no polares [Laughlin, 1979]. En agua, la mayoría de los tensioactivos forman agregados moleculares a concentraciones bajas llamados micelas [McBain, 1913; Tamamushi, 1980]. Dependiendo del sistema, las micelas se comportan de maneras diferentes y su microestructura puede variar debido a la forma en que sus grupos químicos interactúan con el solvente.

Algunos tensioactivos en soluciones acuosas y bajo condiciones apropiadas de concentración y temperatura, pueden asociarse para formar micelas esféricas [Hunter, 1993; Teo, *et al.*, 1986], vesículas [Susana Šegota y Đurđica Težak, 2006], fases lamelares [Escalante *et al.*, 2000] y fases tipo esponja [Soltero *et al.*, 2007]. Así mismo, cierto tipo de tensioactivos pueden formar micelas cilíndricas alargadas y flexibles las cuales también son llamadas micelas tipo gusano o micelas gigantes [Soltero *et al.*, 1995, 1996, 1999, 2007; Bautista *et al.*, 2002; Escalante *et al.*, 2003; Israelachvili, 1992; Kim *et al.*, 2000; Maitland, 2000; Shubert *et al.*, 2003; Zakin *et al.*, 1998].

Los comportamientos reológicos que exhiben los sistemas micelares son muy variados, tales como espesamiento al corte [Gravsholt, 1980; Rehage y Hoffmann, 1982; Rehage *et al.*, 1986; Kalus *et al.*, 1989; Hofmann *et al.*, 1991; Hu *et al.*, 1993; Hu y Matthys, 1995; Liu y Pine, 1996; Protzl y Springer, 1997; Macías *et al.*, 2003], adelgazamiento al corte [Wu y Thompson, 1996; Roberts *et al.*, 2001], tixotropía [Mewis, 1979; Mujumdar, 1993; 2002], reopexia [Baezly, 1980; Mewis, 1979], y flujo bandeado [Puig *et al.*, 2007; Bautista *et al.*, 2002; Escalante *et al.*, 2003; Baezly, 1980; Metzner 1985; Ait-Kadi *et al.*, 1988; Barnes, 1997; Mujumdar, 1993]. Estos comportamientos dependen de varios parámetros como son la concentración, temperatura y tipo de contraiones (hidrótrapos) presentes en el sistema [Escalante *et al.*, 2007; Soltero *et al.*, 2007; Keller *et al.*, 1998].

Los sistemas que presentan microestructura en forma de micelas cilíndricas alargadas o micelas tipo gusano, han adquirido un gran interés en los últimos años debido a sus aplicaciones potenciales tales como: plantillas en síntesis de materiales mesoporosos [Mendoza *et al.* 2008; Yang, 1998], sistemas reductores de arrastre en flujo [Lu *et al.*, 1998; Zakin *et al.*, 1998] y en recuperación mejorada del petróleo [Zakin *et al.*, 1998; Maitland, 2000; Kim *et al.*, 2000; Bautista *et al.*, 2002; Schubert *et al.*, 2003, Tepale, 2007]. Existe una gran variedad de tensioactivos que forman soluciones micelares tipo gusano en agua, pero se requieren altas concentraciones del tensioactivo o la adición de electrolitos para formarlas. La adición de sales orgánicas, como p-toluenosulfonato (tosilato) o o-hidroxibenzoato (salicilato), inducen la formación de micelas tipo gusano a concentraciones relativamente bajas de tensioactivo [Puig *et al.*, 2007].

El espesamiento al corte en soluciones micelares diluidas ha sido estudiado intensamente desde principios de los años ochenta del siglo pasado [Gravsholt, 1980; Rehage y Hoffmann, 1982; Rehage *et al.*, 1986; Kalus *et al.*, 1989; Hofmann *et al.*, 1991; Hu *et al.*, 1993; Hu y Matthys, 1995; Liu y Pine, 1996; Protzl y Springer 1997; Macías *et al.*, 2003;]. Se han documentado muchos aspectos fundamentales sobre este fenómeno; así, se ha reportado que el espesamiento al corte aparece a concentraciones de tensioactivo a las cuales existen localmente micelas cilíndricas alargadas no entrecruzadas [Gámez-Corrales *et al.*, 1999]; además, se ha documentado que el espesamiento al corte es el resultado de la formación de algún tipo de estructura inducida por el corte o *SIS* (de las siglas de su nombre en inglés *shear-induced structures*) [Rehage *et al.*, 1982; Escalante *et al.*, 2000]. Este fenómeno se manifiesta como un incremento en la viscosidad con el tiempo cuando se aplica una velocidad de corte mayor que una velocidad de corte crítica ($\dot{\gamma}_c$), la cual depende del tipo de tensioactivo, temperatura, presencia de electrolitos, etc. [Hu *et al.*, 1993; Escalante *et al.* 2000; Puig *et al.*, 2007].

Por otro lado, a mediados de siglo pasado, se comenzaron a sintetizar copolímeros de bloque y de injerto, y se observó que estos polímeros tenían la capacidad de formar agregados estables en determinados disolventes orgánicos. Estos disolventes presentaban la característica de ser buenos disolventes para uno de los bloques y precipitantes para el otro, por lo que recibieron la denominación de "disolventes selectivos" [Katime *et al.*, 2003]. Merrit (1954), Gallot *et al.* (1964) y Dondos *et al.* (1966) argumentaron que estos agregados presentaban una

estructura similar a las micelas formadas por tensioactivos convencionales y, por analogía, recibieron la misma denominación.

Los tensioactivos no iónicos han despertado un gran interés en la industria por sus usos para la recuperación de aceites y petróleo, portadores de drogas, catálisis química, flotación de espumas, como modelo de reacciones enzimáticas, para la obtención de pequeñas partículas coloidales o para la solubilización de sustancias insolubles en líquidos [Jönsson *et al.*, 1997]. Todas estas aplicaciones se derivan de la formación en el medio de micelas, originadas por la asociación de las moléculas.

Las micelas formadas por copolímeros anfífilos pueden ser monomoleculares, es decir, la micela está constituida por una sola cadena macromolecular, o polimoleculares, las cuales están constituidas por un número determinado de cadenas, que recibe el nombre de "número de asociación" y que depende de una serie de factores como son la estructura del copolímero, el disolvente, etc. [Katime *et al.*, 2003].

Los polímeros tribloque formados por óxido de etileno y óxido de propileno ($\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_z$) son tensioactivos macromoleculares no iónicos conocidos comercialmente como polaxameros (ICI) o pluronics (BASF) [Fernandez, 2006]. En los últimos treinta años estos polímeros han recibido considerable atención debido a las interesantes propiedades que ofrecen al presentar características anfífilas y de asociación en soluciones acuosas. Estos polímeros se utilizan como compatibilizantes, tensioactivos, adhesivos y elastómeros termoplásticos [Holden *et al.*, 1974]. Este tipo de polímeros presentan semejanzas al comportamiento de los tensioactivos simples no iónicos del tipo alquil poli(óxido de etileno) en cuanto a la formación de microestructura con formación de micelas y fases cristalinas líquidas, debido a que el grupo PO (óxido de propileno) es menos hidrófilo que el grupo EO (óxido de etileno) [Zhang *et al.*, 1995]. Las micelas formadas son representadas por esferas cuyo interior está formado por cadenas de PO rodeadas por una corona hidratada de grupos EO [Liu y Pine, 1996; Kositzka, *et al.*, 1999].

En los últimos años se ha puesto un especial interés en estudiar las cinéticas de formación micelar de soluciones acuosas de copolímeros tribloque [Spontak y Alexandris, 1999; Bates y Fredrickson, 1999], los comportamientos de fases [Leibler, 1980] y reológico de estos sistemas [Bates *et al.*, 1990; Koppi *et al.*, 1992; Fernández *et al.*, 2009]. La transición de monómeros

(copolímeros de bloque no asociados) a micelas es un proceso inherente en muchas aplicaciones de copolímeros tribloque en solución, tales como la polimerización en emulsión, la estabilización de dispersiones, espumado y la formación de lubricantes [Alexandris *et al.*, 1994; Edens, 1996]. Además, el tiempo de vida micelar ha sido correlacionado a las velocidades de solubilización en soluciones de tensioactivos iónicos [Oh *et al.*, 1992; 1993]. El alto peso molecular y la estructura de los copolímeros tribloque, complica los procesos de formación micelares como son reacciones de intercambio molecular entre bloques y micelas en el volumen de la solución.

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de sistemas micelares formados por tensioactivos no iónicos tipo tribloque y tensioactivos catiónicos a concentraciones y temperaturas donde se formen micelas esféricas y micelas tipo gusano. Este tipo de estructuras se forman debido a las características del tensioactivo (tipo de contraión, longitud y números de colas hidrófobas) y la naturaleza propia del sistema al someterlo a condiciones adecuadas de concentración y temperatura o a la inducción de las mismas al añadir sales orgánicas, inorgánicas o mediante la aplicación de esfuerzos de corte a los sistemas tensioactivo/agua. Para alcanzar este objetivo, se estudiaron dos sistemas de maneras distintas. El primero de ellos está compuesto por copolímeros tribloque con un enfoque en las estructuras formadas en el sistema dependientes de las variables temperatura y concentración así como en los mecanismos de evolución de una estructura micelar a otra y la dinámica de reestructuración en el equilibrio. El segundo sistema elegido es el *n*-fluorobenzoato de cetiltrimetilamonio en donde se estudia en el régimen de concentraciones diluido para determinar el efecto del cambio de sustitución de flúor en el contraión en las posiciones *orto*, *meta* y *para*, sobre el fenómeno del espesamiento al corte.

1.2 Alcances

En esta tesis se pretende ampliar el conocimiento de sistemas micelares en sus regímenes de micelas esféricas y su transición a micelas tipo gusano y determinar o ampliar el panorama del rol que juegan parámetros relativos a estos sistemas como son: i) en el caso de los copolímeros tribloque, las longitudes de los bloques hidrófobo e hidrófilo, y ii) en el caso del tensioactivo fluorado estudiado, el papel que juega la posición de sustitución del flúor en el contraión de la molécula en el fenómeno de espesamiento al corte. También se estudian los mecanismos cinéticos de transformación micelar al inducir una perturbación al sistema provocando que éste evolucione a un nuevo estado de equilibrio.

En el **capítulo 2** se presentan los antecedentes teóricos relativos al estudio de tensioactivos y copolímeros anfifílicos así como las bases de reología y espectroscopia.

El **capítulo 3** describe la cinética de transición de micelas esféricas a micelas alargadas en el sistema P103/agua en experimentos de salto de temperatura usando la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) así como estudios de los sistemas P84/agua y L64/agua por dispersión de luz. Se determina también la dinámica de transición de una morfología a otra así como las velocidades a las que se efectúan dichas transiciones.

En el **capítulo 4** se presentan los tiempos de relajación obtenidos mediante experimentos reológicos de relajación de esfuerzos al deformar una muestra y medir la relajación temporal del esfuerzo. Los tiempos (o velocidades) de relajación se comparan con los obtenidos por dispersión de luz y se presenta su relación con los tamaños micelares.

El **capítulo 5** presenta la dinámica micelar en equilibrio de copolímeros tribloque en soluciones acuosas medidas por espectroscopia de fluorescencia así como los mecanismos dinámicos que tienen lugar en el equilibrio el haber intercambio de las cadenas poliméricas constituyentes de las micelas.

En el **capítulo 6** se presenta un estudio de la simulación de la dinámica molecular de la hidratación de los tensioactivos orto- meta- y para-fluorobenzoato y su efecto en la micelización. La simulación se hace a partir de datos obtenidos de mediciones de tensión superficial, pH y conductimetría usando el software AMBER10 suite de simulación molecular.

El **capítulo 7** presenta los resultados experimentales para el sistema CTAnFB siendo n la sustitución del flúor en las posiciones orto ($n : 1$), meta ($n : 2$) y para ($n : 3$), es decir, los sistemas CTAortoFB/agua, CTAmetaFB/agua y CTAparaFB/agua a bajas concentraciones (entre 1 y 10 % en peso) que determinan el intervalo de concentraciones a las cuales estos sistemas presentan espesamiento al corte. Se deseaba determinar el efecto de la posición de sustitución del flúor en la molécula del tensioactivo y se encontró que los tensioactivos CTAmetaFB y CTAparaFB exhiben espesamiento inducido por corte mientras que el sistema CTAortoFB/agua exhibe comportamiento Newtoniano en todo el intervalo de velocidades de corte estudiado.

1.3. Bibliografía

Ait-Kadi A.M., Grmela A., Carreau P. J., *Rheol Acta* **1988**, 27, 241.

Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A., *Macromolecules* **1994**, 27, 2414-2425.

Baezly K.M., *Rheometry. Industrial Applications*, Research Studies Press, chap 7, **1980**.

Barnes H.A., *J Non Newtonian Fluid Mech.* **1997**, 70, 1.

Bates F.S. Fredrickson G.H., *Phys. Today* (February) **1999** (32).

Bates F.S., Rosedale J.H., Fredrickson G.H., *J Chem. Phys.* **1990**, 92, 6255.

Bautista F., Soltero J.F.A., Macías E. R., Puig J. E., Manero O., *J Phys. Chem. B.* **2002**, 106, 13018-13026.

Dondos A., Rernpp P., Benoit H., *J. Chim. Phys.* **1966**, 62, 821.

Edens, M.W. *Surf. Sci. Ser.* **1996**, 60, 185.

Escalante J. I., Gradzielski M., Hoffmann H. y Mortensen K., *Langmuir* **2000**, 16, (23), 8653-8663.

Escalante J.I., Escobar D., Macias E.R., Perez-Lopez J.H., Bautista F., Mendizabal E., Puig J.E., Manero O., *Rheol. Acta* **2007**, 46, (3), 685-691.

Escalante J.I., Macias E.R., Bautista F., Perez-Lopez J.H., Soltero J.F.A., Puig J.E., Manero O., *Langmuir* **2003**, 19 (17), 6620-6626.

Fernandez V.V.A, "*Síntesis mediante polimerización en microemulsión y caracterización reológica y estructural de materiales nanoestructurados*" Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara **2006**.

Fernandez V.V.A., Tepale N., Alvarez J.G., Perez-Lopez J.H., Macías E.R., Bautista F., Pignon F., Rharbi Y., Gamez-Corrales R., Manero O., Puig J.E., Soltero J.F.A., *J Colloid Interf*

Sci. **2009**, 336, 842-849.

Gallot Y., Franta E., Rempp P., Benoit H., *J Polym. Séi.* **1964**, 4, 473.

Gamez-Corrales R., Berret J.F., Walker L.M., Oberdisse J., *Langmuir* **1999**, 15, 6755.

Gravsholt S., *Proc. Int. Congr. Rheol.* **1980**, 8, 629.

Hoffmann H., Hofmann S., Rauscher A., Kalus J., *Progr. Colloid. & Polym. Sci.*, **1991**, 84, 24.

Hofmann S., Rauscher A., Hoffmann H., *Phys. Chem.* **1991**, 95, 153-164.

Holden G.Y., Sperling L.H., Ed.; In *Polymer Science and Technology: Vol. 4.* Plenum Press: New York, **1974**.

Hu Y., Matthys E.F., *Rheol. Acta.* **1995**, 34, 450-460

Hu Y., Wang S.Q., Jamieson A.M. *J. Rheol.* **1993**, 37, 531.

Hunter R.J., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press **1993**.

Israelachvili J.N., *Intermolecular & Surface Forces*. Academic press. **1992**.

Jönsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B., *"Surfactants and polymers in aqueous solution "*. Wiley, **1997**.

Kalus J., Hoffmann S., Chen H., Lindner P., *J Phys. Chem.* **1989**, 93, 4267-4282.

Katime I, Quintana J.R., Villacampa M., *Revista Iberoamericana de Polímeros* **2003**, 4, (2).

Keller S., Boltenhagen P., Pine D., Zasadzinski, *J Phys Rev. Lett.* **1998**, 80, 2725.

Kim W.J., Yang, S.M., *Langmuir* **2000**, 16 (15), 6084.

Koppi K.A., Tirrel M., Bates F.S., Almdal K., Colby R.H., *J Phys. IIFr.* **1992**, 2.

Kositza M.J., Bohne C., Alexandridis P., Hatton T.A., Holzwarth J.F., *Macromolecules* **1999**, 32,

5539-5551.

Laughlin R.G., *Advances in Liquid Crystals*, Academic Press Inc., N.Y., 3, **1979**.

Leibler L., *Macromolecules* **1980**, 13, 1602.

Liu C., Pine D.J., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 2121.

Lu B., Li x., Scriven L., Davis H., Talmon Y., Zakin J., *Langmuir*. **1998**, 14, 8.

Lu B., Zheng Y., Scriven L., Davis H., Talmon Y., Zakin J.L., *Rheol. Acta*. **1998**, 37, 528.

Macías E.R., Bautista F., Soltero J.F.A., Puig J.E.; Attané P., Manero O., *J Rheol.* **2003**, 47 (3), 643-658.

Maitland G.C., *Curr. Opin., Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 301-311.

McBain, J.W., *Trans. Faraday Soc.*, **1913**, 9, 99

Mendoza L.D., Rabelero M., Escalante J.I., Macías E.R., González-Álvarez A., Bautista F., Soltero J.F.A., Puig J.E., *J Coll. Int. Sci.*, **2008**, 320, 290-297.

Merit F.M. *Trans. Faraday Soc.*, **1954**, 50, 759.

Metzner A.B., *J Rheol* **1985**, 29, 739.

Mewis J., *J Non-Newtonian Fluid Mech.* **1979**, 6, 1-20.

Mujumdar, A.N. *Rheology and fiber orientation during injection molding of ceramic suspensions*, Ph D. Thesis, University of Delaware, **1993**.

Oh S.G., Klein S.P., Shah, S.a., *AIChE J* **1992**, 38, 149.

Oh, S.G. y Shah, s.a. *J Am. Gil Chem. Soco* **1993**, 70, 673.

Proztl B., Springer J., *J Colloid Intelface Sci.* **1997**, 190 (2), 327-333.

Puig J.E., Bautista F., Soltero J.F.A., Manero O., in *Giant Micelles: Properties and applications*, R. Zana and E. W. Kaler (Eds.), Taylor and Francis, New York, **2007**.

Rehage H., Hoffmann H., *Rheol. Acta* **1982**, 21 (4-5), 561-563.

Rehage H.; Wunderlich I., Hoffmann H., *Prog. Colloid Polym.Sci.* **1986**, 72, 51.

Roberts G.P., Barnes H.A., Carew P., *Chemical Engineering Science*, **2001**, 56, (19), 5617-5623.

Schubert B.A., Kaler E.W., Wagner N., J., *Langmuir*. **2003**, 19, 4079-4089.

Šegota S. y Tezak D., *Advances in Colloid and Interface Science*. **2006**, 121 51-75.

Soltero J.F.A., Bautista F., Puig J.E., Manero O., *Langmuir* **1999**, 15 (5), 1604-1612.

Soltero J.F.A., Puig J.E., Manero O., *Langmuir*. **1996**, 12, 2654.

Soltero J.F.A., Puig, J.E., Manero O., Schulz P.C., *Langmuir* **1995**, 11 ,3337.

Soltero J.F.A., Robles-Vasquez O., Puig, J.E., Manero O., *J Rheol.* **1995**, 39, 235.

Soltero J.F.A.; *Relación entre Estructura y Propiedades Reológicas de Cristales Líquidos Liotrópicos y Poliméricos*. Tesis doctoral, U.N.A.M. México, **1995**.

Soltero, J.F.A.; Alvarez, J.G.; Fernandez, V.V.A.; Tepale, N.; Bautista, F.; Macías, E.R.; Pérez-López, J.H.; Schulz, P.C.; Manero, O.; Solans, C.; Puig, J.E., *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 312, 130.

Spontak R.J., Alexandris P., CUUIT. Opino *Colloid Interface Sci.* **1999**, 37, (6), 2313-2321.

Tamamushi B., *Pure & Appl. Chem.* **1980**, 48 (4), 441.

Teo H.H., Styring M.G., Yeates, S.G.; Price C. y Booth C., *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, 114, 416.

Tepale N., *Estudio reológico de soluciones micelares diluidas: transición de espesamiento al*

corte. Tesis Doctoral, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México (2007).

Tepale N., Macías E.R., Fernández V.V.A., Soltero J.F.A., Bautista F., Puig J.E., *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**.

Wu J., Thompson M. C., *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **1996**, 66, (2-3), 127-144.

Yang P., Deng T., Zhao D., Feng P., Pine D., Chmelka B.F., Whitesides G.M., Stucky G.D., *Science*, **1998**, 282, 2244-2246.

Zakin J. L.; Bewersdorff H.W. *Rev. Chem. Eng.* **1998**, 14, 253-320.

Zhang, Khan, K.A., *Macromolecules*, **1995**, 28, 3807-3812.

CAPÍTULO 2

Antecedentes Teóricos

2.1 Introducción

Los agentes tensioactivos o surfactantes (barbarismo del acrónimo en inglés *surfactant surface active agent*) son sustancias anfífilas que provocan el cambio en la tensión superficial de la fase en que están disueltas, o el cambio en la tensión interfacial entre dos fases líquidas inmiscibles entre sí. Adicionalmente, tienen la capacidad de asociarse en solventes polares y no polares para formar una gran variedad de estructuras en función de la concentración o de la temperatura [Jönsson, 1997]. En general, un tensioactivo se caracteriza por su tendencia a adsorberse en la interfase agua-aire o agua-aceite. No existe algún tensioactivo universal que se pueda emplear para todos los casos, la elección de éste depende más de la aplicación y el uso que se requiera. El uso de anfífilos es numeroso puesto que se emplean en la industria de la alimentación y farmacéutica, en cosméticos, en teñido, en la producción de plásticos y resinas, en la extracción mejorada del petróleo, agricultura, ganadería, metalurgia y en muchos otros campos [Jönsson, 1997].

Todas las moléculas de tensioactivo consisten de dos partes: una soluble en un solvente polar denominada liófila y otra que es insoluble en dicho fluido llamada liófoba. Cuando el solvente es agua, dichas partes son llamadas hidrófila e hidrófoba, respectivamente [Jönsson, 1997]. En un tensioactivo la parte hidrófila denota la cabeza polar mientras que la parte hidrófoba se refiere a la cola usualmente hidrocarbonada (Figura 2.1)

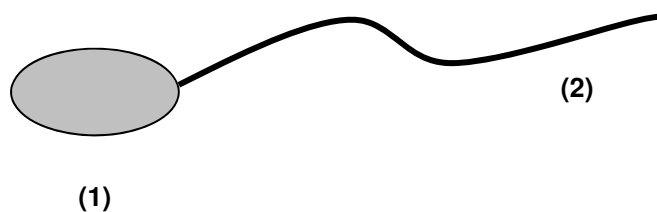


Figura 2.1. Esquema general de las partes de un tensioactivo (1) parte hidrófila (cabeza); (2) parte hidrófoba (cola) [Jönsson, 1997].

En soluciones acuosas, los tensioactivos tienden a auto-agregarse en pequeñas partículas. A bajas concentraciones, los tensioactivos se orientan en la interfase dando como resultado la disminución de la tensión superficial. A concentraciones mayores, los tensioactivos forman agregados llamados micelas. A la concentración a partir de la cual se forman las micelas, se le conoce como concentración micelar crítica (*cmc*) [Barnes, 1998]. El proceso de agregación en soluciones de tensioactivos depende principalmente de las condiciones de concentración y temperatura. Entre tales agregados se encuentran las micelas esféricas y cilíndricas, agregados en forma de disco, estructuras lamelares, vesículas y fases con forma de esponja, entre otros. La micelización es un mecanismo alternativo a la adsorción en la interfase alejando los grupos hidrófobos del contacto con el agua, reduciendo de esta manera la energía libre del sistema, modificando substancialmente su comportamiento reológico.

No todas las sustancias tensioactivas poseen la capacidad de formar micelas, sino solamente aquellas que tienen relaciones óptimas entre las partes hidrófoba (grupo hidrocarbonado) e hidrófila (grupo polar) lo que se determina por la magnitud del balance hidrófilo-lipófilo (HLB).

2.2. Clasificación de los Tensioactivos

Existen diferentes formas de clasificarlos. Una es de acuerdo a la carga eléctrica de su parte polar (cabeza); por lo cual se dividen en: iónicos y no iónicos. Los iónicos a su vez se dividen en: aniónicos, catiónicos, anfóteros y zwitterionicos [Jönsson, 1997]. Otra clasificación considera su parte no polar (cola) como tensioactivos de cola sencilla y de cola doble.

2.2.1 Tensioactivos iónicos

Estos se clasifican según la carga que posee la parte que presenta la actividad de superficie en:

a) Tensioactivos aniónicos

Este tipo de tensioactivo se usa en grandes volúmenes por su fácil uso y su bajo costo de producción; es el más empleado en detergentes. Los radicales carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos son grupos polares representativos en los tensioactivos aniónicos (Figura 2.2a). De acuerdo a Jönsson (1997), las características de este tipo de tensioactivos son:

- Representan el grupo más abundante de tensioactivos conocidos.
- Son en general, sensibles al agua dura. Esta sensibilidad decrece en el orden: carboxilatos, fosfatos, sulfatos y sulfonatos.
- Los sulfatos son rápidamente hidrolizados por ácidos en procesos autocatalíticos. Los otros tipos son estables en condiciones de uso.

b) Tensioactivos Catiónicos

La mayor parte de los tensioactivos catiónicos tienen usualmente como base un átomo de nitrógeno con carga positiva (Figura 2.2b). Entre sus características, se pueden citar [Jönsson, 1997]:

- No son compatibles con grupos aniónicos.
- Se adsorben con facilidad en muchas superficies y su principal uso radica en modificaciones en la propia superficie.
- Tienen gran variedad de aplicaciones como acondicionadores, dispersantes en pigmentos inorgánicos, agente anticorrosivo en aceros, etc.

c) Anfóteros

Los tensioactivos anfóteros ó anfotéricos, actúan dependiendo del medio en que se encuentren. En medio básico se comportan como tensioactivos aniónicos y en medio ácido como catiónicos. Las proteínas y aminoácidos entran dentro de esta clasificación [Franses *et al.*, 1980].

d) Tensioactivos Zwitteriónicos.

Este tipo de tensioactivos tiene dos grupos cargados con diferente signo. La carga positiva es siempre el radical amonio y la fuente negativa puede ser variada. Sin embargo, el carboxilato es el más común. Entre los ejemplos más comunes de zwitteriónicos se tienen

los derivados de ácidos aminos tales como glicina y el ácido aminopropiónico (Figura 2.2d). Sobre este cuarto grupo de tensioactivos [Jönsson, 1997] los siguientes aspectos son relevantes:

- Son compatibles con todos los otros tipos de tensioactivos.
- No son sensibles al agua dura.
- Son en general, estables en medios ácidos y básicos. Particularmente mantienen sus propiedades en medio alcalino elevado.
- Su mayor aplicación es en shampoos y acondicionadores o cualquier otro producto de uso personal, por su bajo nivel de irritación en ojos y piel.

2.2.2. Tensioactivos no-iónicos

Los tensioactivos no iónicos son aquellos que se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) como el enlace tipo éter o grupos hidroxilos en su molécula. Este tipo de tensioactivos han despertado un gran interés en la industria por sus diversos usos, cómo lo son: la recuperación de aceites y petróleo, la liberación controlada de fármacos, la catálisis química, espumas en el proceso de flotación utilizado en la recuperación de metales, cómo modelo de reacciones enzimáticas, en la obtención de pequeñas partículas coloidales o en la solubilización de sustancias insolubles en líquidos [Jönsson, 1997].

En la mayor parte de los tensioactivos no iónicos, el grupo polar es un poliéter consistente de oxietilenos, obtenido mediante polimerización de óxidos de etileno (Figura 2.2c). Podemos destacar de este grupo de tensioactivos los siguientes aspectos [Jönsson, 1997]:

- Son el segundo grupo más amplio de tensioactivos
- Son por lo general compatibles con los otros tipos de tensioactivos.
- No son sensibles al agua dura.
- Al contrario de los tensioactivos iónicos, sus propiedades fisicoquímicas no se ven afectadas por electrolitos.
- Sus propiedades fisicoquímicas dependen en gran parte de la temperatura; son menos solubles en agua (más hidrófobos) a altas temperaturas.

Para determinar la *cmc* es necesario extrapolar los datos abajo y arriba de la región en donde cambia la pendiente, e interceptarlos. La concentración en donde se interceptan los datos extrapolados se considera la *cmc* (Figura 2.3).

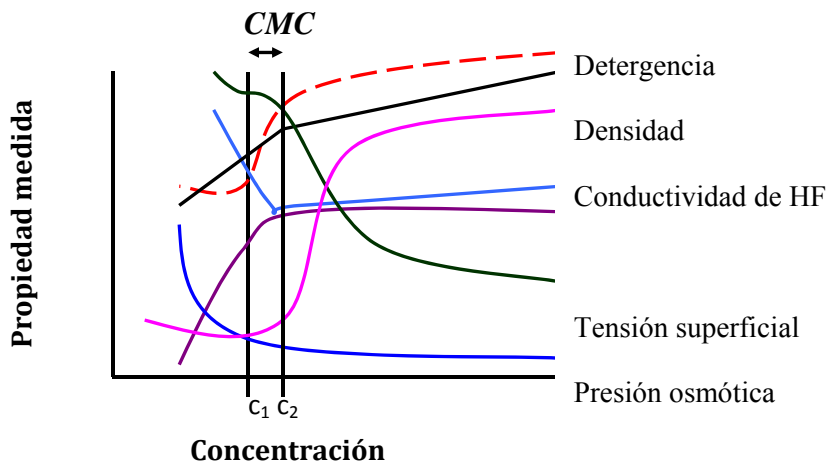


Figura 2.3. Variación de las propiedades coligativas de soluciones de tensioactivos en función de la concentración de tensioactivo (*cmc I*).

La *cmc* depende de la naturaleza del anfífilo, la presión, la temperatura, la composición del solvente y la presencia de sustancias solubilizadas. En la Figura 2.3 se puede observar que los valores de la *cmc* determinados a partir de las diferentes propiedades son ligeramente diferentes; de ahí se concluye que la *cmc* no es una concentración fija, sino un intervalo de concentraciones (entre C_1 y C_2 en Figura 2.3). El intervalo entre C_1 y C_2 será más amplio cuanto mayor sea C_1 .

2.4. Solubilidad de tensioactivos

Las soluciones micelares poseen la capacidad de solubilización. Pueden solubilizar sustancias no polares (cómo por ejemplo aceites) en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. En casos extremos se pueden producir soluciones micelares que contienen más aceite que agua. Estos sistemas de alta solubilización pueden ser microemulsiones o cristales líquidos, esta diferencia se debe a la estructura adoptada en el sistema tensioactivo - aceite - agua.

Al incrementar la temperatura, la solubilidad de los tensioactivos iónicos tiende a aumentar. Éste aumento es lento respecto al que se observa a partir de una cierta temperatura, llamada temperatura de Kraft, pues en este punto la solubilidad aumenta rápidamente y puede

llegar a una miscibilidad en todo el intervalo de concentración unos pocos grados después. En otras palabras, de ser una solubilización monomolecular pasa a ser una solubilización micelar.

La temperatura de Kraft, corresponde al punto donde la solubilidad del tensioactivo alcanza su concentración micelar crítica. Debajo de la temperatura de Kraft, el tensioactivo no es bastante soluble y la concentración no es suficiente para formar micelas, por lo que el equilibrio se hace entre una solución monomolecular y el tensioactivo sólido precipitado [Salager, 1993]. La temperatura de Kraft aumenta con la longitud del grupo lipofílico del tensioactivo. En cuanto a la acción de los electrólitos, es más difícil interpretar su efecto, ya que influyen sobre la *cmc* y la curva de solubilidad. Según el efecto que domina se produce un aumento de solubilidad (salting-in) que puede incluso llegar a una solubilización micelar, o una disminución de solubilidad (salting-out) que resulta en la precipitación de una parte del tensioactivo [Salager, 1993].

2.5. Estructuras formadas por los tensioactivos

Para concentraciones mayores que la *cmc*, la concentración de micelas esféricas se incrementa con la concentración de tensioactivo. Las micelas van tomando la forma de micelas anisométricas elipsoidales y a una mayor concentración se llega a intervalo de concentraciones (*cmc* II) en la que se forman las micelas cilíndricas. A concentraciones superiores a la *cmc* II se pueden presentar micelas en forma de bastón, micelas en forma de cinta, micelas discoidales con asimetría bien marcada, en las cuales las cadenas hidrocarbonadas se disponen cada vez en forma más ordenada y finalmente a concentraciones muy elevadas, existe una transición a partir de la cual las micelas se transforman en cristales líquidos o mesofases, en los que se pueden encontrar estructuras cúbicas, hexagonales laminares, coagel, cerosa etc. (Figura 2.4). Las estructuras obtenidas con el aumento o disminución de la concentración de tensioactivo no necesariamente observan la misma secuencia y no siempre se encuentran todas las estructuras en el diagrama de fases para los diferentes sistemas.

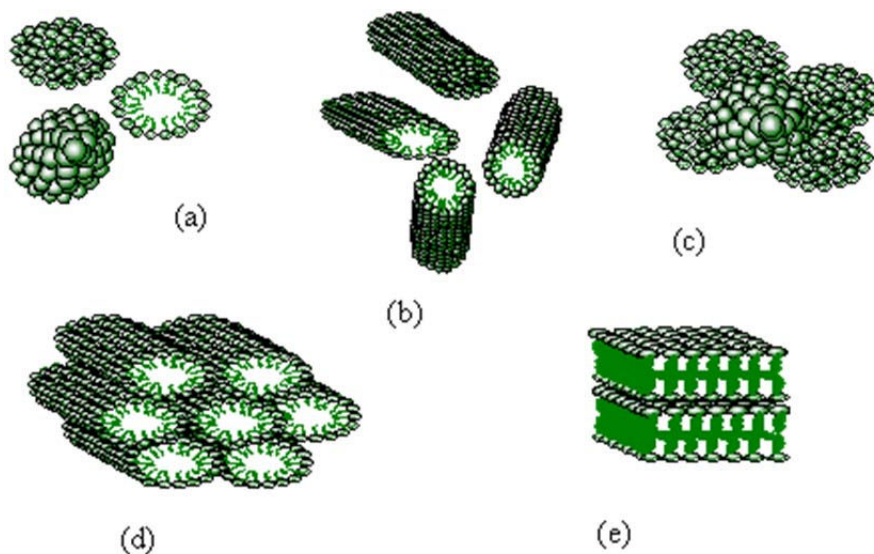


Figura 2.4. Algunas estructuras formadas por los sistemas tensioactivos. a) Micelas esféricas y su sección transversal, b) Micelas cilíndricas, c) Fase cúbica, d) Fase hexagonal y e) Fase lamelar.

2.6. Copolímeros en bloques

En los tensioactivos iónicos, las interacciones electrostáticas determinan en gran parte las propiedades de sistemas simples y complejos. En contraste, las propiedades de las soluciones de tensioactivos no iónicos, son controladas por diferentes interacciones hidrófilas. Los tensioactivos no iónicos, más importantes son los que contienen un grupo poli(oxietileno) como cabeza polar. Una característica de los tensioactivos no iónicos, es la dependencia que muestran sus propiedades fisicoquímicas con la temperatura. Por lo tanto, lo esencial para entender el comportamiento de los tensioactivos no iónicos, es entender las interacciones dependientes de la temperatura entre el solvente polar y las cadenas de polioxietileno.

Los copolímeros en bloques, son sustancias formadas por macromoléculas constituidas por bloques dispuestos en una secuencia lineal. Un bloque, es una porción de una macromolécula, que comprende varias unidades constitutivas, que tiene al menos una característica que no está presente en las porciones adyacentes [Riess, 2003]. Existen copolímeros formados por dos o por tres bloques (Figura 2.5), a los que se les suele simbolizar

respectivamente como AB, ABA y BAB, donde A y B, son los bloques poliméricos. También son posibles copolímeros en bloques constituidos por la repetición de unidades formadas por dos bloques $(AB)_n$. Otros tipos de copolímeros formados por bloques, son los copolímeros injertados (graft copolymer) y los copolímeros tipo estrella [Riess, 2003].

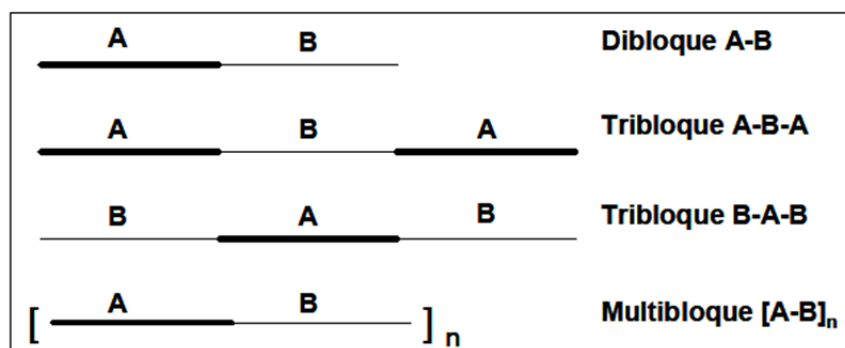


Figura 2.5. Representación esquemática de los copolímeros en bloques.

Micheael Szwarc, fue el primer investigador que realizó la síntesis de un copolímero en bloque hacia el año de 1956. Szwarc, observó que en la polimerización aniónica de estireno, las cadenas poliméricas crecían hasta que el monómero se consumía y si se añadía más monómero, el crecimiento continuaba.

El agregado de otro tipo de monómero conducía a la formación de copolímeros en bloques. Szwarc introdujo el término “polímeros vivientes” para referirse a los polímeros que se obtenían por métodos en los cuales no estaba presente la etapa de terminación, que determina el fin de la polimerización (Figura 2.6)

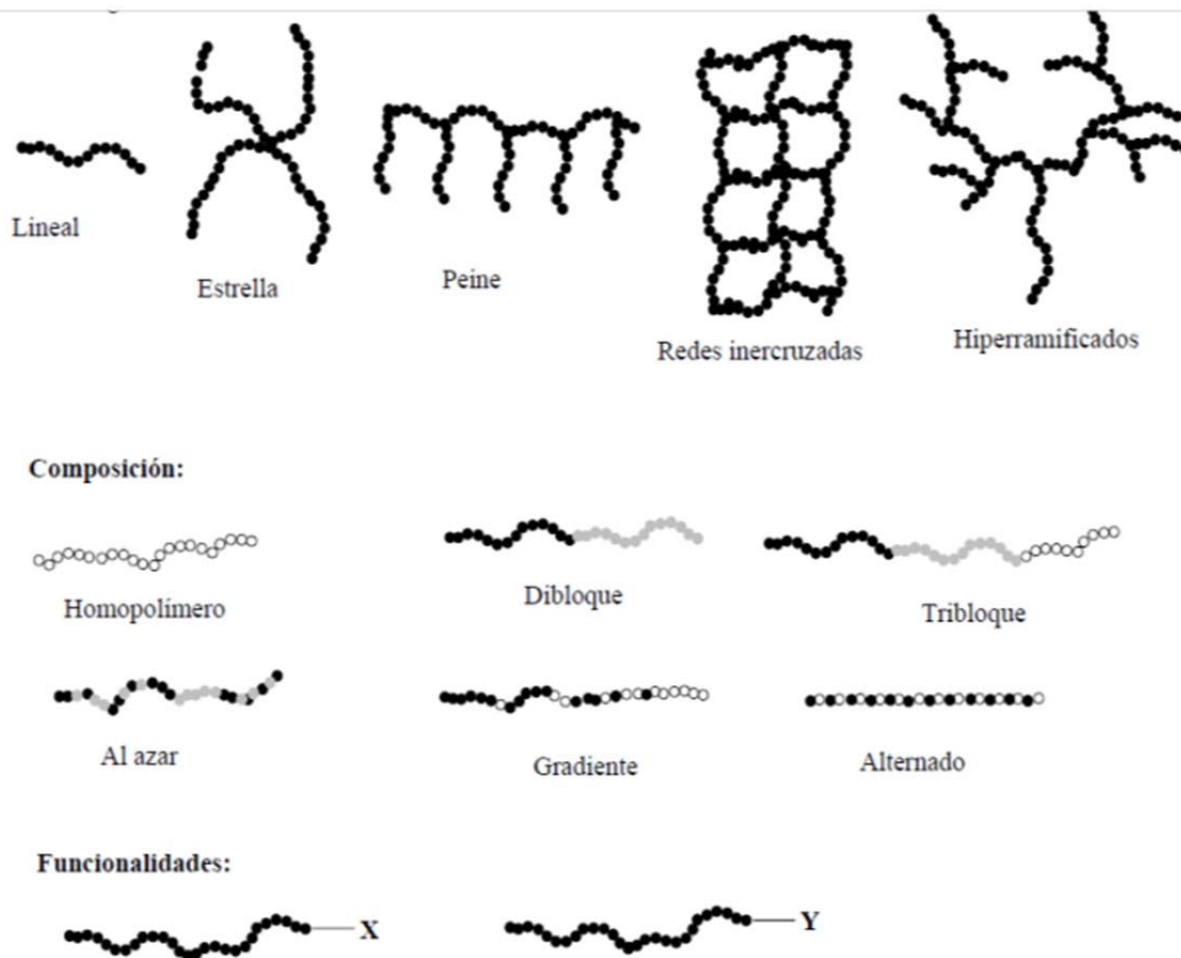


Figura 2.6. Estructuras obtenidas por medio de la polimerización viviente.

2.6.1. Nomenclatura

Los polímeros, tienen nombres semi-sistemáticos o triviales, que fueron impuestos por el uso y que generalmente se forman a partir del nombre de los monómeros de los cuales se obtienen. De acuerdo con el Libro Púrpura [IUPAC, 1991], la nomenclatura de los copolímeros, debe identificar a los monómeros que los constituyen y dar una descripción de la secuencia de los diferentes tipos de unidades monoméricas.

Los nombres de los monómeros, se colocan después del prefijo “*poli*”, entre estos nombres se coloca una palabra en cursiva, que los une y que indica la forma en que los dos tipos

de unidades monoméricas están relacionadas en la estructura. Si “a”, “b” y “c” representan los nombres de los monómeros, la IUPAC reconoce siete tipos de ordenamientos (Tabla 2.1)

Tipo	Representación de la unión	Ejemplo
No especificado	co	Poli (a-co-b)
Estadístico	stat	Poli (a-stat-b)
Aleatorio	ran	Poli (a-ran-b)
Alternante	alt	Poli (a-alt-b)
Periódico	per	Poli (a-per-b-per-c)
En bloques	block	Poli a-block-poli b
De injerto	Graft	Poli a-graft-poli b

Tabla 2.1. Tipos de ordenamientos, según IUPAC

2.6.2. Formación de agregados.

Si un copolímero en bloques anfifílico, se disuelve en un líquido que actúa como un buen solvente para uno de los bloques y un mal solvente para el otro, sus moléculas se pueden asociar para formar agregados similares a los obtenidos con tensioactivos de baja masa molecular, tales como micelas de diferentes formas y tamaños, microemulsiones con estructuras complejas y fases líquidas cristalinas. A las moléculas de un copolímero en bloques sin asociar se les denomina unímeros [Mortensen, 2001; Loh, 2002; Riess, 2003].

2.6.2.1. Micelas.

Debido a su elevado tamaño del orden nanométrico, las moléculas de los copolímeros en bloques anfifílicos dispersas en un cierto líquido son de por sí micelas, aunque no se encuentren asociadas. Las micelas multimoleculares consisten de un núcleo formado por los bloques poco solubles en el líquido rodeado de un borde flexible constituido por los bloques solubles [Alexandridis y Hatton, 1995].

Generalmente son esféricas y con una estrecha distribución de tamaños. La formación de micelas multimoleculares de los copolímeros en bloques anfifílicos, es más compleja que en los

tensioactivos convencionales de baja masa molecular y se produce a una temperatura fija, en un cierto intervalo de concentración [Riess, 2003]. Esta concentración se determina por los mismos métodos que se emplean para los tensioactivos convencionales, tales como mediciones de la tensión superficial, absorbancia y fluorescencia [Loh, 2002]. La concentración micelar crítica de los copolímeros tribloques, disminuye a medida que aumenta la proporción del bloque hidrofóbico, a medida que disminuye el balance hidrofílico lipofílico (HLB) y cuando la temperatura aumenta [Lopes y Loh, 1998].

Además de la concentración micelar crítica, las dispersiones de los copolímeros en bloques, están caracterizadas por la denominada temperatura micelar crítica, que es la temperatura a la cual se forman las micelas en forma espontánea a partir de una solución del copolímero en bloque a una concentración dada [Loh, 2002]. La transición de solución a dispersión micelar, es un proceso endotérmico. La temperatura a la cual se produce esta transición en una solución de un copolímero en bloques, puede ser determinada mediante calorimetría diferencial de barrido [Nixon *et al.*, 2004].

2.6.2.2. Micelas unimoleculares.

Si en un copolímero dibloque AB, un cierto líquido es un buen solvente para el bloque A y no disuelve al bloque B, y si los bloques A y B son inmiscibles entre sí, el bloque A es solvatado y se expande en el líquido, mientras que el B colapsa y forma un glóbulo cuyo tamaño es menor que la cadena de A expandida.

En este caso, el bloque B se presenta como una estructura amorfa similar a un líquido, sin moléculas de solvente dentro del glóbulo [Chu, 1995]. Si el líquido es un buen solvente para los bloques A y B y si los bloques son inmiscibles entre sí, se forman dos glóbulos de tamaño comparable. Sin embargo, si los bloques A y B son miscibles entre sí, las cadenas se interpenetran [Chu, 1995].

2.6.2.3. Micelas multimoleculares.

Si el líquido es un buen solvente para el bloque B, el núcleo de la micela consiste principalmente de los bloques A, mientras que los bloques B solvatados forman la corona micelar [Chu, 1995].

2.6.2.4. Estructuras líquido cristalinas.

Los primeros ensayos en los que se identificaron fases líquido cristalinas en sistemas ternarios, formados por copolímeros en bloques anfifílicos, agua y líquidos no polares, fueron realizados por Alexandridis *et al.* en 1997. Además de las micelas, las dispersiones de los copolímeros en bloques también se presentan en forma de fases líquido cristalinas liotrópicas. Entre estas fases se identificaron la laminar, hexagonal, cúbica bicontinua y cúbica micelar centrada en el cuerpo. La selección de cada una de estas fases se logra mediante cambios en la composición, temperatura, solventes y forma de las macromoléculas [Pasquali *et al.*, 2005].

2.6.3. Composición y nombre comerciales.

Existe una gran variedad de copolímeros de bloque con actividad superficial. Los más conocidos hasta el momento son los copolímeros de poli(alquilenglicol), los segmentos hidrófilos son casi siempre de poli(etilenglicol) (PEG), obtenidos por la polimerización del óxido de etileno (EO) [IMPI, 1997]. El segmento hidrófobo es usualmente poli(propilenglicol) (PPG) [Jönsson *et al.*, 1999], a estos materiales se les conoce con el nombre genérico de Poloxamer y los nombres comerciales Pluronic (BASF) y Synperonic (ICI), [Kibbe, 2000].

Estos copolímeros, poseen masas moleculares relativas comprendidas entre 1.000 y 15.000 y un contenido de bloques de poli(óxido de etileno) entre el 10 y el 80 por ciento en masa. La hidratación de los bloques hidrofílicos de poli(óxido de etileno), se debe a su fácil acomodamiento en la estructura del agua. Esta hidratación es altamente dependiente de la temperatura, por lo cual la solubilidad y la formación de agregados de los copolímeros en bloques que contienen este grupo polar pueden ser reguladas por variaciones de la temperatura [Loh, 2002]. Este tipo de copolímeros en bloques, muestra una semejanza cercana al comportamiento de autoasociación de tensioactivos simples no iónicos del tipo alquil poli(óxido de etileno), con formación de micelas y fases cristalinas líquidas debido a que el grupo PO es menos hidrófobo que el grupo EO [Zhang *et al.*, 1995]. La concentración micelar crítica (*cmc*) a

temperatura constante y la temperatura micelar crítica (*tmc*) a concentración constante, pueden variarse modificando la relación molar de EO / PO y la concentración [Mortensen *et al.*, 1993; Kozlov *et al.*, 2000]. Sin embargo, a diferencia de los tensioactivos convencionales, la *cmc* de los copolímeros en bloques muestra una gran dependencia de la temperatura, mientras que la adición de sales o modificaciones del pH no afecta el comportamiento del tensioactivo en agua.

2.6.4. Propiedades de los copolímeros en bloques.

Las propiedades más relevantes de los copolímeros en bloques, son las siguientes [Jönsson *et al.*, 1997]:

- Muestran una solubilidad reversible con la temperatura; son más solubles en agua fría que en agua caliente y exhiben punto de enturbiamiento.
- Los copolímeros con bajo contenido de EO, tienen bajas propiedades de espumado (el mejor antiespumante es obtenido por las relaciones de EO/PO de 1:4 a 1:9). Los productos invertidos (PO/EO/PO) producen menos espuma.
- Los copolímeros con alto peso molecular y con altos contenidos de grupos PO, tienen buenas propiedades de humectado.
- La biodegradabilidad es baja, particularmente para productos con alto contenido de grupos PO.

2.6.5. Aplicaciones de los copolímeros en bloques.

En la industria del plástico, los copolímeros en bloques, son utilizados como compatibilizantes en una gran variedad de sistemas poliméricos [Snow, 1990; Funke, 1992]. Una gran variedad de copolímeros son utilizados como agentes estabilizadores en la producción de partículas látex que se utilizan en tintas de impresión y recubrimientos [Kim, 1992; Faers, 1994]. En la agricultura, se emplean como recubrimientos protectores de vegetales entre muchos otros usos.

Debido a que estos materiales se encuentran entre los más biocompatibles y de baja toxicidad, son excelentes candidatos en aplicaciones médicas y farmacéuticas [Kibbe, 2000]; por ejemplo, geles empleados en tratamientos de quemaduras [Gear *et al.*, 1997], liberación

controlada de fármacos [Schmolka, 1972; Henry *et al.*, 1989], la administración de agentes anticancerígenos [Batrakova *et al.*, 1996], son adecuados para manejar terapias en tiempos cortos, como el dolor [Paavola *et al.*, 2000], el tratamiento de infecciones [Zhang *et al.*, 2002] y el control de la fertilidad [Wenzel *et al.*, 2002].

2.7. Conceptos de Reología

La Reología se define como la ciencia que estudia la deformación y el flujo en un material. Actualmente es un campo de estudio muy importante [Barnes, 1998]. El conocimiento de esta ciencia es fundamental en la aplicación de varios procesos industriales que incluyen procesamiento de plásticos, flujo de fluidos complejos, pinturas, tintas, detergentes, aceites y procesos farmacéuticos, entre otros.

El término *reología* fue inventado por el profesor Bingham de la Universidad de Lafayette en Indiana, Estados Unidos, para referirse al estudio del flujo y deformación de los materiales [Barnes, 1998]. Proviene de dos raíces griegas: *reos* (ρεωσ) que significa flujo y *logos* (λογος) cuyo significado es ciencia o conocimiento. En principio la reología estudia cualquier comportamiento de los fluidos que intervienen en aeronáutica, hidráulica, mecánica de fluidos, polímeros y fluidos complejos. En particular, el estudio de la reología se enfoca en el estudio de las relaciones entre el esfuerzo y la deformación (o velocidad de deformación) que ocurren en materiales sujetos a campos de esfuerzos.

2.7.1. Ecuaciones Constitutivas Simples

Elasticidad es la capacidad que tiene un material para almacenar energía de deformación y puede ser considerada como la capacidad que tiene el material para regresar a su forma original después de ser deformada. La viscosidad es una medición de la habilidad del material a resistirse al flujo y refleja la capacidad del material para disipar la energía de deformación a través del flujo. El material puede responder a la fuerza aplicada con un comportamiento elástico o viscoso, o comúnmente una combinación de ambos; a este último tipo de comportamiento combinado se le denomina viscoelástico.

En mediciones reológicas, la fuerza de deformación está expresada como el esfuerzo (o fuerza por unidad de área) y el grado de deformación aplicado al material.

Existen dos leyes importantes para describir el comportamiento de los sólidos y fluidos ideales y a su vez, una combinación de estas dos leyes predice el comportamiento de los fluidos viscoelásticos. Dichas leyes son:

- a) Ley de Hooke.** Esta ley describe el comportamiento de un sólido elástico ideal sujeto a una deformación. La ley de Hooke establece que si una deformación es aplicada a un sólido, un esfuerzo (τ) se desarrolla en el material en proporción directa a la deformación (γ):

$$\tau = G\gamma \quad (2.5.1)$$

donde $\gamma = l/l_0$, siendo l y l_0 la longitud (u otra dimensión) deformada y original, respectivamente [Macosko, 1993]. La constante de proporcionalidad G es conocida como el módulo elástico de corte del material. El módulo elástico es una medida de la rigidez o la capacidad del material para resistir una deformación. La región donde el módulo permanece constante mientras la deformación cambia, se llama región lineal. Esta región lineal es también llamada zona Hookeana del material.

- b) Ley de Newton.** Esta ley describe el comportamiento de un fluido viscoso ideal. La ley de Newton establece que el esfuerzo aplicado es proporcional a la rapidez (o velocidad) con que se deforma el material:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.5.2)$$

Aquí $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación o de corte y η es una constante de proporcionalidad conocida como la viscosidad de corte o coeficiente de viscosidad. Entonces, la viscosidad de corte se puede interpretar como la resistencia que opone un fluido a moverse cuando es sujeto a un esfuerzo. Un fluido es Newtoniano si su viscosidad no depende de la velocidad de corte. Al contrario, en un fluido no Newtoniano, la viscosidad no es constante y es una función de la velocidad de corte. La mayoría de las soluciones poliméricas presentan comportamiento no Newtoniano debido a que su viscosidad disminuye al incrementar la velocidad de corte; este comportamiento es también llamado pseudoplástico [Macosko, 1994].

Sólo se conocen unos cuantos materiales que obedecen alguna de estas dos leyes; los metales y las cerámicas a deformaciones pequeñas se comportan como sólidos Hookeanos. Los gases y algunos líquidos con peso molecular pequeño como el agua y unos cuantos hidrocarburos se comportan como líquidos Newtonianos. Sin embargo, como ya se mencionó con anterioridad, la mayoría de los materiales presentan características intermedias entre sólidos elásticos y fluidos viscosos, los cuales se conocen como materiales viscoelásticos. Este término considera la existencia de propiedades viscosas y elásticas simultáneas en el material. La respuesta del material a un experimento determinado depende del tiempo en que se realiza el experimento. Por ejemplo; si éste se lleva a cabo relativamente lento, la muestra parece más viscosa, mientras que si el experimento es relativamente rápido, exhibe un comportamiento más elástico que viscoso.

c) Ecuación Constitutiva de Maxwell. Los fluidos poliméricos presentan “memoria”, esto es, cuando una fuerza que los obliga a fluir es removida, el fluido tiende a “regresar” a su posición original aunque no regresa completamente. Esto es originado porque por una parte el fluido tiende a deformarse permanentemente por ser viscosa, pero posee una parte elástica que tiende a recuperar su forma original. Maxwell agrupó en su ecuación propiedades viscosas y elásticas de las leyes de Newton y Hooke, respectivamente, para gases que presentan este comportamiento aunque en la actualidad se utiliza para predecir de manera satisfactoria el comportamiento de un líquido viscoelástico con un sólo tiempo de relajación en experimentos de relajación de esfuerzos. Así la ecuación de Maxwell es:

$$\tau_{yx} + \frac{\mu}{G} \frac{d\tau_{yx}}{dt} = -\mu \dot{\gamma}_{yx} \quad (2.5.3)$$

En estado estacionario esta ecuación se simplifica a la de fluido Newtoniano y para cambios repentinos de esfuerzo domina el término de derivada de esfuerzo del lado izquierdo y con la integración respecto al tiempo obtenemos el sólido Hookeano (Bird, 1977).

$$\tau(t) = -\int_{-\infty}^t \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta_k}{\lambda_k} \exp[-(t-t')/\lambda_k] \right\} \frac{\delta\gamma}{\delta t'} dt' \quad (2.5.4)$$

Esta ecuación, puede ser resuelta para generar las funciones materiales $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ y $|\eta^*(\omega)|$

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.5.5)$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.5.6)$$

G' y G'' corresponden a los módulos elástico y viscoso, respectivamente. Otra ecuación fundamental es la que involucra la viscosidad compleja, al relacionarla con las dos ecuaciones anteriores:

$$|\eta^*(\omega)| = \sqrt{\left(\frac{G'(\omega)}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''(\omega)}{\omega}\right)^2} \quad (2.5.7)$$

2.7.2. Clasificación reológica de los fluidos

Los fluidos se clasifican en Newtonianos y no-Newtonianos. Los primeros siguen la ley de Newton mientras que los segundos son aquellos cuyo comportamiento se desvía de esta ley. También se les puede clasificar considerando su dependencia temporal de la manera

- a) *Fluidos cuyo comportamiento reológico es independiente del tiempo.* Estos a su vez se dividen en pseudo-plásticos, dilatantes y viscoplásticos (Figura 2.7). Para los fluidos pseudo-plásticos, la viscosidad decrece al aumentar la velocidad de corte (adelgazamiento al corte). Para los fluidos dilatantes, la viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de corte (espesamiento al corte). Finalmente, los fluidos viscoplásticos son aquellos que requieren un esfuerzo finito para iniciar su flujo (plásticos de Bingham).

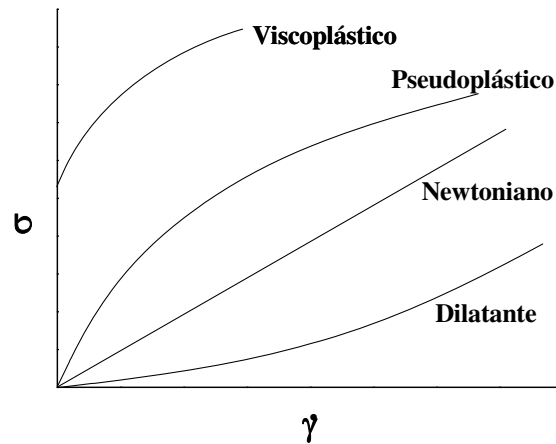


Figura 2.7. Curvas de flujo para fluidos independientes del tiempo

b) Fluidos cuyo comportamiento reológico depende del tiempo. Son aquellos cuya estructura interna cambia cuando se someten a esfuerzos cortantes y la viscosidad también se ve afectada por el tiempo. Estos fluidos se dividen a su vez en tixotrópicos y reopécticos (Figura 2.8). Para los fluidos tixotrópicos, la viscosidad disminuye con el tiempo bajo condiciones de corte constante, mientras que para los fluidos reopécticos, la viscosidad aumenta con el tiempo a velocidad de corte constante. La tixotropía y la reopexia pueden ocurrir en combinación con alguno de los comportamientos de flujo. El tiempo característico para estos comportamientos es muy variable, desde fracciones de segundo hasta algunos días e incluso meses.

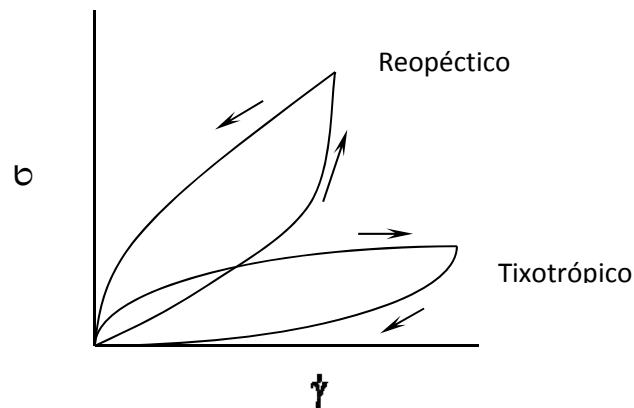


Figura 2.8. Ciclos de histéresis, causados por rompimiento de la estructura (tixotropía) y por reformación de la estructura (reopexia).

- c) *Fluidos Viscoelásticos*. Estos materiales son aquellos que tienen una respuesta tanto elástica como viscosa cuando son deformados, es decir, exhiben un comportamiento intermedio entre un sólido elástico y un fluido viscoso. Cuando el tiempo de deformación es corto se comportan como sólidos elásticos, pero cuando el tiempo de deformación es largo se comportan como un fluido viscoso.

2.7.3. Mediciones reológicas

Los materiales se pueden caracterizar utilizando una gran variedad de experimentos reométricos, los cuales, de acuerdo a la magnitud de la deformación aplicada, se pueden dividir en experimentos lineales y no lineales.

En los experimentos lineales se mide la respuesta de los materiales a pequeñas deformaciones (viscoelasticidad lineal). Los más importantes son la relajación de esfuerzos, las mediciones de oscilaciones sinusoidales y de deslizamiento (*creep*). Este tipo de análisis proporciona una gran cantidad de información acerca de la estructura de los materiales, ya que la deformación aplicada es tan pequeña que no se llega a destruir la estructura que se está examinando.

En los experimentos no lineales se obtienen las propiedades reológicas de los materiales a grandes deformaciones (viscoelasticidad no lineal). Este tipo de experimentos proporciona información referente al comportamiento reológico de materiales cuando fluyen ya sea debido a esfuerzos de corte o gradientes de presión. En algunos casos la estructura de los materiales es destruida y en otros se generan otras estructuras por el corte. Algunos experimentos importantes son: la relajación de esfuerzos después del corte, los barridos de velocidad de corte, los barridos de esfuerzos e interrupción del corte.

La comparación de los resultados obtenidos en los experimentos lineales y no lineales puede dar información valiosa del grado y tipo de microestructura que un material posee.

2.7.4. Concepto de Viscosidad

La viscosidad es una de las propiedades más importantes de los materiales que se someten a flujo. Cualquier estudio práctico requiere conocimientos sobre la respuesta del material, la cual está relacionada a la viscosidad en primera instancia. Para los fluidos

Newtonianos, la viscosidad es independiente de la velocidad de corte y es comúnmente denominada como coeficiente de viscosidad, η . Sin embargo, desde el contexto reológico, la viscosidad para la mayoría de los líquidos no es sólo un coeficiente, sino es una función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$). La función $\eta(\dot{\gamma})$ es entonces definida como viscosidad de corte, aunque en la literatura con frecuencia es referida simplemente como viscosidad o viscosidad aparente, y algunas veces, como la viscosidad dependiente del corte. La viscosidad de materiales reales puede ser significativamente afectada por variables tales como la velocidad de corte, la temperatura, la presión y el tiempo de corte.

2.8. Bibliografía

Alexandridis P., *Curro Opin. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 2, 478.

Alexandridis P., Hatton T.A., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 96, 1.

Barnes H. A., Hutton J.F. Walters K., "An introduction to rheology". Elsevier Science B. V., Rheology series, volume 3, **1998**.

Batrakova E.V., Dorodnych T.Y., Klinskii E.Y., Kliushnenkova E.N., Shemchukova O.B., Goncharova O.N., Arjakov S.A., Alakhov V.Y., Kabanov A.V., *Brit. J Cancer.*,**1996**, 74, 1545.

Bird, R. Byron; Armstrong, Robert C; Hassager, Ole. "*Dinamics of polimer liquids*". Wiley, **1977**.

Chu B., *Langmuir*, **1995** 11 , 414.

Faers M.A., Luckham O.F., *Colloids and Surfaces A. Physochemical and engineering aspects*, **1994**, 86, 317.

Franses E.J., Puig J.E., Talmon Y., Miller W.G., Scriven L.E., Davis H.T., *J of Chemistry.*, **1980**, 84, 1547.

Funke Z., Starke L., *Acta Polymerica*, **1992**, 43, 12.

Gear A.J.L., Hellewell T.B., Wright H.R., Mazzaresse P.M., Arnold P.B., Rodeheaver G.T., Edlich R.F., "A new silver sulfadiazine water soluble gel", *Burns*, **1997**, 23, 387.

Henry R.L., *Critical Review in Biocompatibility*, **1989**, 5, 207.

Instituto Mexicano del Plástico Industrial, (IMPI), "Enciclopedia del plástico", Litografía publicitaria, México, **1997**.

IUPAC, "Commission on macromolecular nomenclature", Compendium of macromolecular nomenclature (The purple book), Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1991**.

Jönsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K. y Kronberg, B. "*Surfactants and polymers in aqueous solution*". Wiley, **1997**.

Kibbe AH., *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, American Pharmaceutical Association, Washington, 386, **2000**.

Kim I.T., Luckham P.F., *Colloids and surf* **1992**, 68, 243.

Kozlov M.Y., Melik-Nubarov N., Bratakova E.V., y Kabanov A, *Macromolecules* **2000**, 33, 3305.

Loh W., "Block copolymer micelles", *Encyclopedia of surface and colloid science*, Marcel Dekker, New York, **2002**, 802.

Lopes J.R., Loh W., *Langmuir*, **1998**, 14, 750.

Macosko C., *Principles and Applications of Rheology*, Minnesota **1993**.

Macosko C.W., *Rheology principles, measurements, and applications*, Wiley-VCH Inc., 111, **1994**.

Mortensen K., Brown W., *Macromolecules* **1993**, 26, 805.

Mortensen K., *Colloid and surf A: Physicochemical and engineering aspects*, **2001**, 183, 277.

Nixon S.K., Hvidt S., Booth C., *J Colloid Interf Sci*. **2004**, 280, 219.

Paavola A., KilpeHiinen I., Yliruusi I., Rosenberg P., *Int. J Pharm.*, **2000**, 199, 85.

Pasquali R.C., Chiappetta D.A., Bregni C., "Los copolímeros en bloques anfifílicos y sus aplicaciones farmacéuticas", *Acta Farm. Bonaerense*, **2005**, 24, 610.

Philips J.N., *Trans. Faraday Soc.*, **1955**, 51, 561.

Riess G., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1107.

Salager J.L., Anderez J.M., Bracho C.L., Sereno S., *Colloids Sur! A. Physicochem. Eng. Aspects.*, **1993**, 76, 249.

Schmolka, I.R., *J Biomed. Mater. Res.*, **1972**, 6, 571.

Snow S.A., Fenton W.N., Owen MJ., *Langmuir* **1990**, 6, 385.

Szwarc M., Levy M., and Milkovich R., *J Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 2658.

Wenzel J.G.W., Balaji K.S.S., Koushik K., Navarre e., Duran S.H., Rahe C.H., Kompella U.B., *J Control. Rel.*, **2002**, 85, 51.

Zhang L., Parsons D.L., Navarre c., Kompella U.B., *J Control. Rel.*, **2002**, 85, 73.

Zhang y Khan, K.A., *Macromolecules*, **1995**, 28, 3807-3812.

CAPÍTULO 3
Transición morfológica en
micelas de copolímero
tribloque

En éste capítulo se presenta el estudio de la dinámica micelar fuera del equilibrio para los sistemas P103/agua, P84/agua y L64/agua a concentraciones y temperaturas por encima de las condiciones críticas (cmc y Tmc) y por debajo de sus respectivas temperaturas de enturbiamiento, condiciones bajo las cuales se forman agregados micelares de forma esférica y cilíndrica. Para esto se realizaron mediciones de dispersión de luz dinámica durante la evolución micelar de un estado de equilibrio del sistema a uno nuevo. Se discute sobre los mecanismos bajo los cuales se lleva a cabo la transición micelar de micelas esféricas a micelas cilíndricas.

3.1. Introducción

Los copolímeros de bloque anfifílicos están diseñados para auto-ensamblarse en agua en forma de esferas, cilindros, etc. [Hamley, 2005; Alexandridis y Lindman, 2000]. La cinética de transición de una morfología a otra es crucial en la definición de su uso para aplicaciones específicas, tales como la administración de fármacos, cosméticos, síntesis de materiales mesoestructurados, detergencia, y modificadores reológicos [Denkova *et al.*, 2010]. En el caso en que la tensión superficial entre los bloques es grande, los agregados pueden ser atrapados en estados metaestables sin llegar a un equilibrio termodinámico [Nicolai *et al.*, 2010; Lund *et al.*, 2006; Won *et al.*, 2003; Johnson y Prud'homme, 2003; Jacquin *et al.*, 2010; Lejeune *et al.*, 2010]. Por lo tanto, la comprensión de la cinética de estas transiciones sigue siendo un gran reto para los diseños y control de varios aspectos de su aplicación.

3.1.1. Cinética en micelas de tensioactivo.

La mayor parte de nuestro conocimiento sobre la dinámica de los sistemas auto-asociativos proviene del estudio de cinética de tensioactivos [Aniansson y Wall, 1974; Aniansson *et al.* 1976; Wall y Aniansson, 1980; Kahlweit, 1982; Lessner *et al.* 1981; Rene y Bolhuis, 2006; Rharbi *et al.* 2000; Rharbi *et al.* 1999; Rharbi *et al.* 2003; Zana, 2005; Waton y Zana, 2007; Turner y Cates, 1990]. Estos estudios identifican dos mecanismos principales: uno consiste en la expulsión gradual e inserción de unímeros de tensioactivo (Gráfico 3.1), y la otra consiste en la fusión y fragmentación de micelas completas (Gráfico 3.2).

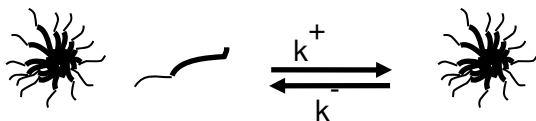


Gráfico 3.1

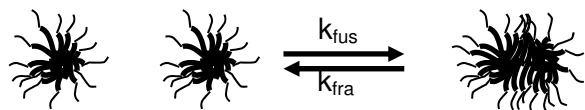


Gráfico 3.2

La mayoría de los experimentos cinéticos en tensioactivos que investigan el retorno al equilibrio después de una pequeña perturbación, producen dos relajaciones con diferentes escalas de tiempo. La cinética rápida es atribuida por Aniansson y Wall (AW) a la inserción de tensioactivo libre en las micelas existentes. Este proceso modifica el tamaño de las micelas sin afectar su número [Aniansson y Wall, 1974; Aniansson *et al.* 1976; Wall y Aniansson, 1980]. Por otra parte, la cinética lenta se atribuyó a la disociación–crecimiento de micelas a través de la inserción y expulsión sucesiva de unímeros (AW) [Aniansson y Wall, 1974; Aniansson *et al.* 1976; Wall y Aniansson, 1980] o a la fusión y fragmentación [Kahlweit, 1982; Lessner *et al.* 1981; Rene y Bolhuis, 2006]. La dinámica en equilibrio en micelas de tensioactivo se probaron utilizando experimentos de barridos de tiempo de fluorescencia con pruebas hidrofóbicas de pireno [Rharbi *et al.* 2000; Rharbi *et al.* 1999; Rharbi *et al.* 2003]. En dichos estudios se llegó a la conclusión de que la fusión y la fragmentación tienen lugar en el equilibrio en tensioactivos no iónicos [Rharbi *et al.* 2000; Rharbi *et al.* 1999; Rharbi *et al.* 2003].

La dinámica de micelas tipo gusano fue descrito por Turner y Cates (1990) en términos de mecanismos de fusión y fragmentación. Este modelo predice una distribución exponencial de las longitudes y un promedio de la longitud de micelas, L , con la concentración de tensioactivo del tipo: $L \approx [\text{tensioactivo}]^{0.5}$.

3.1.2. Cinética de las micelas de copolímero de bloque.

Contrariamente a los tensioactivos, la dinámica de los copolímeros de bloque es muy sensible a al tipo de disolvente y puede variar de lento a estancado [Lund *et al.* 2006; Won *et al.* 2003; Johnson y Prud'homme, 2003]. Halperin y Alexander (1989) predijeron que la dinámica de micelas de copolímero de bloque es dominada por la inserción-expulsión de un unímero. Sin embargo, Dormidontova (1999) argumentó que la fusión-fragmentación es favorable en la etapa temprana de la formación de micelas y que la inserción-expulsión del unímero llega a ser dominante en el equilibrio.

Hay dos tipos de experimentos cinéticos de copolímeros de bloque, uno se ocupa de la dinámica en el equilibrio y el otro se ocupa de la transición entre las diferentes morfologías.

3.1.2.1. Dinámica en el equilibrio en copolímeros de bloque.

La dinámica en equilibrio se deduce a partir de la cinética de aleatorización de las micelas de copolímero de bloque [Lund *et al.* 2006; Won *et al.* 2003; Van Stam *et al.* 2000; Rager *et al.* 1997; Underhill *et al.*, 1997]. En estos experimentos utilizaron dispersión de neutrones resuelta en el tiempo a mezclas de copolímeros deuterados e hidrogenados [Lund *et al.* 2006; Won *et al.* 2003] o espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo en copolímeros rotulados fluorescentemente [Van Stam *et al.* 2000; Rager *et al.* 1997; Underhill *et al.*, 1997]. Debido a la aleatorización se encuentra que la cinética es independiente de la concentración de polímero, lo cual se atribuyó a mecanismos inserción-expulsión [Lund *et al.* 2006].

3.1.2.2. Dinámica de formación de micelas de copolímeros en bloque.

Al igual que el caso de los tensioactivos, la transición monómero-micelas exhibe dos procesos; uno rápido y otro lento [Van Stam *et al.* 2000; Lund *et al.*, 2009]. La cinética rápida está asociada con la formación de micelas metaestables a través de la inserción de copolímeros libres en las micelas existentes [Johnson y Prud'homme, 2003; Lund *et al.*, 2009]. El proceso lento fue atribuido a la fusión-fragmentación [Michels *et al.*, 1997] o a la inserción-expulsión [Lund *et al.*, 2009].

3.1.2.3. Dinámica de transición esfera-a-cilindro en copolímeros en bloque.

La dinámica de la transición esfera-a-cilindro no se conoce del todo en copolímeros de bloque. Ha habido pocos estudios cinéticos de esta transición empleando microscopía electrónica, dispersión de luz dinámica (DLS), y dispersión de neutrones [Zhang *et al.*, 2008; Lund *et al.*, 2009; Michels *et al.*, 1997; Burke y Eisenberg, 2001; LaRue *et al.*, 2006; Ma *et al.*, 2002; Lin *et al.*, 2010; Denkova *et al.* 2009; Kadam *et al.*, 2009; Lund *et al.*, 2011]. Esta transición es a menudo provocada por salto de cosolvente (que consisten en la adición abrupta de un segundo solvente en cantidades pequeñas para modificar el poder disolvente del medio. En general, los experimentos denominados “salto de” representan el cambio abrupto de la variable señalada para el estudio subsecuente de respuesta del sistema a dicha perturbación) [Zhang *et al.*,

2008; Denkova *et al.* 2009], salto de sal [Denkova *et al.* 2009; Kadam *et al.*, 2009; Parekh *et al.*, 2012], o salto de temperatura [LaRue *et al.*, 2006]. Burke y Eisenberg (2001) estudiaron la dinámica de transición esfera-a-cilindro en copolímeros de poliestireno-poli(ácido acrílico) (PS-PAA) en una mezcla de agua y solvente orgánico. Ellos atribuyeron la transición esfera-a-cilindro a un mecanismo que implica (i) la adhesión de micelas esféricas, (ii) la formación de collares en forma de cilindros, y (iii) el alisado de los cilindros [Burke y Eisenberg, 2001]. También se describe la transición de cilindro-a-esfera que ocurre en dos pasos: (i) la formación de bulbos en los extremos de los cilindros y (ii) la separación de estos bulbos [Burke y Eisenberg, 2001]. Otro estudio describe esta transición procediendo por formación al azar de bulbos a lo largo de los cilindros [Ma *et al.*, 2002].

Dos estudios recientes investigaron la dinámica lenta esfera-a-cilindro en el copolímero tribloque Pluronic P123 en una mezcla de agua, sal, y etanol [Denkova *et al.*, 2009; Kadam *et al.*, 2009]. Uno de estos estudios indicaron que la transición podría ocurrir a través tanto de fusión como de fragmentación e intercambio de unímeros [Denkova *et al.* 2009].

En la mayor parte de los estudios de la dinámica en copolímeros de bloque, la transición es activada por salto de cosolvente. Sin embargo, un informe reciente mostró que la cooperación entre los solventes pueden afectar la transición entre morfologías en mezclas de solventes [Denkova *et al.*, 2011]. Por lo tanto, resulta importante conocer la dinámica de la transición esfera-a-cilindro en copolímeros puros, sin aditivos (co-disolventes, sales, bases, o ácido). Un caso interesante es cuando la transición se activa por un salto de temperatura (T_{jump} en inglés). Poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) es una familia de copolímeros tribloque anfífilicos termosensibles que ha sido ampliamente utilizada para la liberación controlada de fármacos, la formulación farmacéutica, cosmética, bioseparación y extracción [Schmolka, 1991; Kabanov *et al.*, 2002; Alexandridis, 1996]. Estos copolímeros en el agua, exhiben una concentración micelar crítica (*cmc*) y una temperatura micelar crítica (*T_{mc}*). Estos se auto-ensamblan para formar micelas por encima de la *T_{mc}* con el PPO como el núcleo y el PEO como coraza [Alexandridis, 1996; Alexandridis *et al.*, 1994]. La cinética de Pluronic de bajo peso molecular fue investigada a fondo en experimentos de salto de temperatura (T_{salto}) y al igual que tensioactivos no iónicos, se encontró que implican tanto la inserción-expulsión (AW) como la fusión-fragmentación [Hecht y Hoffmann, 1995; Michels y

Watson, 1997; Goldmints *et al.* 1997; Kositzka *et al.*, 1999; Watson *et al.*, 1999; Kositzka *et al.*, 1999; Watson *et al.* 2001; Michels *et al.* 2001]. El copolímero tribloque Pluronic P103 (PEO₁₇PPO₆₀PEO₁₇) de peso molecular promedio en peso, M_w , intermedio, es un buen candidato para la elaboración de los vínculos entre la dinámica de los tensioactivos M_w pequeño y copolímeros con M_w grandes.

En este trabajo se investiga la dinámica de la transición esfera-a-cilindro en Pluronic P103, P84 y L64 en agua. La transición se inicia por el aumento de la temperatura de la zona micelar esférica a la zona en forma de cilindro. La intensidad de dispersión y el radio hidrodinámico de las micelas fueron monitoreados durante todo el experimento usando DLS. Se discute la posibilidad de que la transición esfera-a-cilindro sea dominada por la inserción-expulsión o la fusión-fragmentación. La dinámica de crecimiento se compara con la simulación para dos casos (1) fusión-fragmentación aleatoria y (2) adición sucesiva de esferas a micelas cilíndricas. Finalmente se calculan la constante de velocidad de segundo orden para la fusión y velocidad de fragmentación.

3.2. Materiales y métodos

El copolímero tribloque Pluronic P103 fue donado por BASF (lote No. WPAA632B), tiene un peso molecular nominal de 4950 g/mol con fórmula química PEO₁₆PPO₆₁PEO₁₆, el copolímero fue usado como se recibió, es decir, sin una purificación adicional. Los copolímeros tribloque P84 de Polioles, con peso molecular de 4200 g/mol y fórmula química PEO₁₉PPO₄₃PEO₁₉ y L64 con peso molecular de 2900 g/mol con fórmula PEO₁₃PPO₀₃PEO₁₃ se usaron también como se recibieron.

Para la preparación de las soluciones se utilizó agua bi-destilada y desionizada obtenida de un proceso de ultrafiltración milipore. Las soluciones de copolímero se prepararon en frascos de vidrio, pesando las cantidades necesarias de agua bi-destilada y el copolímero tribloque Pluronic P103. Una vez preparadas las muestras se colocaron en un agitador mecánico durante 12 horas para homogeneizar, se cubrieron con papel aluminio para evitar el contacto con la luz y se mantuvieron a la temperatura a la que serían posteriormente medidas para promover su estabilización.

Se realizaron mediciones de dispersión dinámica de luz en un equipo Zetasizer 4000 equipado con un analizador de partículas de ángulo variable con un intervalo de ángulos de 45-135°. El equipo opera con un láser de 5 mw de He-Ne y una longitud de onda de 633 nm. El procesador de señal es un multi-bit correlador Marlvern 7132 y se utiliza una apertura de luz en el fotomultiplicador de 400 mm. La temperatura es controlada por medio de un Peltier interno en el equipo. La función de correlación de intensidad es analizada por el método de CUMULATES [Koppel, 1972] para el cálculo del radio hidrodinámico aparente y la intensidad total de luz dispersada. La distribución de tamaños de las micelas se obtiene por la aplicación de la transformada de Laplace a la función de auto-correlación medida de los datos de intensidad de dispersión usando el programa CONTIN [Provencher, 1982]. También se utilizó el equipo Zetasizer Nano ZS90 con capacidad de medición de en radio hidrodinámico de 0.3 nm a 5 μm utilizando óptica de dispersión de 90° en un intervalo de temperaturas de 0 a 90°C.

Para medir la dinámica micelar fuera del equilibrio se realizaron experimentos denominados “salto de temperatura” que consisten en el cambio repentino de la temperatura de una solución micelar en equilibrio de una temperatura T_1 a una temperatura T_2 midiendo la evolución del radio hidrodinámico y la intensidad de dispersión con el tiempo mediante dispersión de luz. Para llevara a cabo estos experimentos se estabiliza una muestra a la temperatura T_1 durante un tiempo prudente (tiempo que varía dependiendo el copolímero estudiado y para asegurar el equilibrio se utilizó de horas a días dependiendo el sistema) para asegurar el equilibrio micelar y se introduce la muestra al equipo de medición previamente calibrado a la temperatura T_2 comenzando de inmediato la medición.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Dinámica micelar de copolímeros tribloque/Agua.

En esta sección se presentan los resultados experimentales para los sistemas P103/agua, P84/agua y L64/agua a concentraciones y temperaturas por encima de las condiciones críticas a las cuales forman agregados micelares de forma esférica y cilíndrica. Se llevaron a cabo mediciones de dispersión de luz dinámica, mediciones de fluorescencia en flujo detenido y mediciones reológicas.

3.3.2. Estructura micelar de las soluciones acuosas de Pluronic.

En la Figura 3.1 se muestra la dependencia del radio hidrodinámico (R_h) de una solución de P103 (3 % en peso) con la temperatura en la región de transición de micelas esféricas a micelas alargadas. Los radios hidrodinámicos se midieron en soluciones copoliméricas las cuales fueron previamente equilibradas por más de 12 h a cada temperatura. Se encontró que el R_h permanece constante en el intervalo de temperatura de 25 a 32°C y su valor fue de aproximadamente 8 nm, similar al R_h reportado en la literatura [Liang *et al.*, 2007]. La intensidad de dispersión no mostro una dependencia clara del ángulo, por lo que se infiere que las micelas permanecen esféricas en ese intervalo de temperatura.

Como se muestra en la Figura 3.2, el tamaño micelar presentó una dependencia fuerte con la concentración del copolímero. En el régimen de micelas alargadas, a concentraciones bajas de copolímero, se forman micelas de mayor tamaño que las formadas a concentraciones mayores dentro del intervalo estudiado. Esto puede deberse a desviaciones en la linealidad en las mediciones de dispersión de luz a altas concentraciones causado por interacciones inter-partícula debido a la cercanía de las micelas. Aunque también puede deberse a la proximidad con el punto de enturbiamiento o a que la cercanía entre micelas, abundancia de cadenas poliméricas y choques entre micelas, permita que la dinámica micelar sea más efectiva lo que conlleva a que las micelas sean más pequeñas.

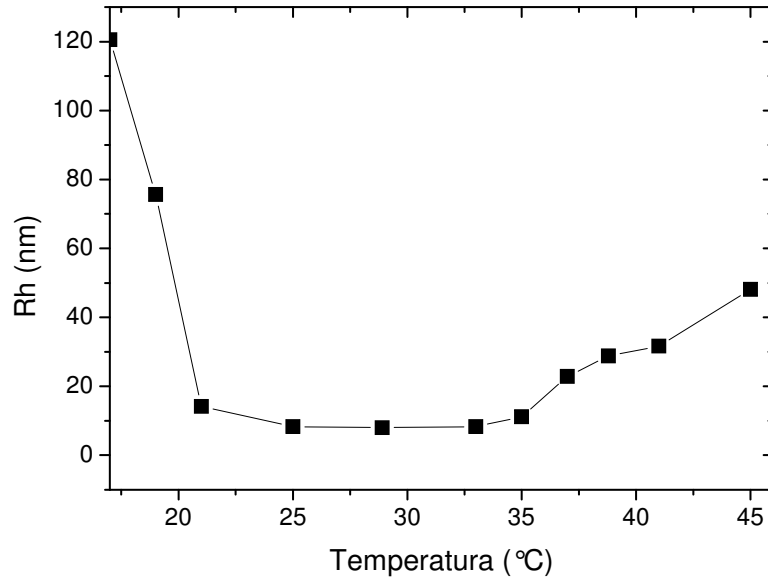


Figura 3.1. Dependencia del radio hidrodinámico R_h (■) con la temperatura para una solución 3 % en peso de P103 en agua medida a un ángulo de 90° .

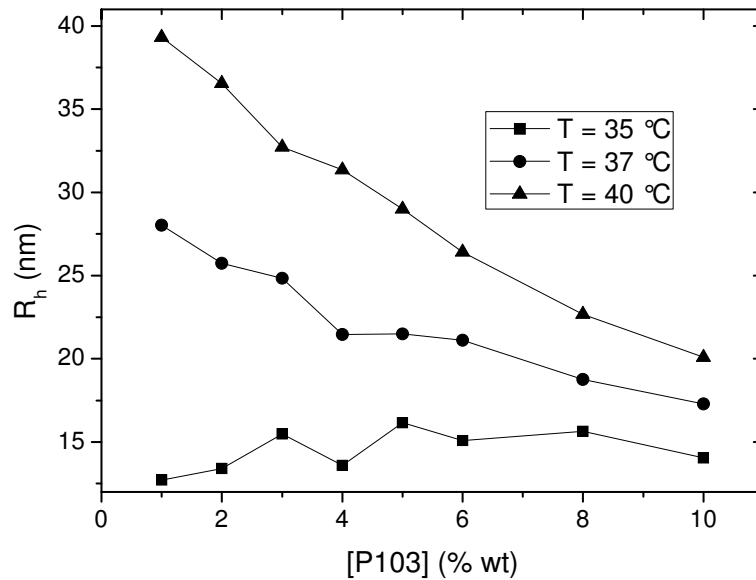


Figura 3.2. Dependencia del radio hidrodinámico R_h con la concentración para soluciones de P103 en agua a temperaturas de 35, 37 y 40 °C medidas a un ángulo de 90° .

La Figura 3.3 presenta la dependencia del radio hidrodinámico de soluciones de P84 a diferentes concentraciones con la temperatura como variable independiente. Tomando en cuenta que la cinética de micelización de este sistema es mucho más rápida que en el caso del P103, las mediciones se hicieron estabilizando la muestra después de preparada y agitada a una temperatura intermedia entre la temperatura micelar crítica (*t_{mc}*) y la temperatura de enturbiamiento, para esto la temperatura elegida fue de 45 °C. Posteriormente se midió la cinética de micelización de esferas a micelas alargadas debido a un salto de temperatura de 30 a 60 °C para después realizar mediciones de R_h disminuyendo progresivamente la temperatura y esperando la relajación del sistema antes de cada medición.

A bajas temperaturas, cerca de la temperatura micelar crítica el tamaño de las micelas es grande lo cual se debe a que cuando una solución micelar de estos copolímeros es calentada y posteriormente enfriada, la coraza de PEO de las micelas comienza a hidratarse conservando aún un núcleo de PPO sólido el cual después de enfriar más comienza a hidratarse también antes de haber separación completa en monómeros del tensioactivo [Liang *et al.*, 2007]. El aumento de tamaño de partícula cerca de la temperatura micelar crítica podría deberse también a impurezas en la muestra de copolímero ya que no fue purificada sino usada como se recibió. A temperaturas mayores, en el intervalo aproximadamente de 40 a 47°C se presenta la región donde soluciones de P84 a las concentraciones estudiadas (1 a 13 % en peso) forman micelas esféricas. A temperaturas por arriba de 47 °C comienzan a formarse micelas alargadas para todas las concentraciones estudiadas.

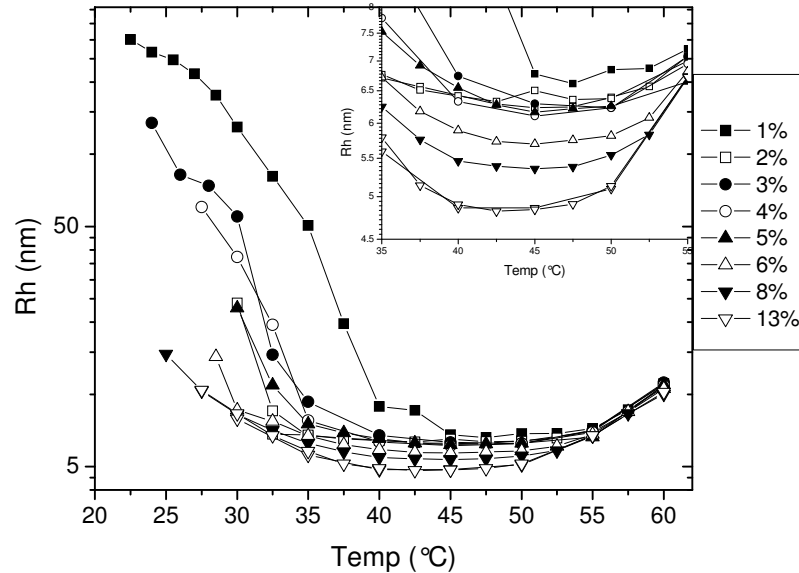


Figura 3.3. Dependencia del radio hidrodinámico R_h en la temperatura para soluciones de P84 en agua a diferentes concentraciones medida a un ángulo de 90° .

La Figura 3.4 muestra la dependencia del radio hidrodinámico de soluciones de L64 a concentraciones de entre 2 y 10 % en peso con la temperatura en la transición de micelas esféricas a micelas alargadas. Para este sistema la región en la que se encuentran micelas esféricas está de 37 a 42 °C. Por arriba de dicho intervalo, se encuentran micelas alargadas y por debajo de él pero por encima de la T_{mc} se encuentran micelas solvatadas y/o pre-micelización, es decir, micelas y monómero. De acuerdo a la Figura, R_h en cualquiera de los dos regímenes micelares (micelas esferas o micelas alargadas) presenta clara dependencia de la concentración, teniendo mayores tamaños micelares a concentraciones bajas a todo lo largo del intervalo de temperaturas estudiado. La desviación de la tendencia para la concentración de 2% a bajas temperaturas en la Figura 3.4 se debe a la proximidad de la T_{mc} lo cual provoca que las micelas se hidraten y aumenten su tamaño así como la presencia en menor medida de agregados de copolímero no micelizado.

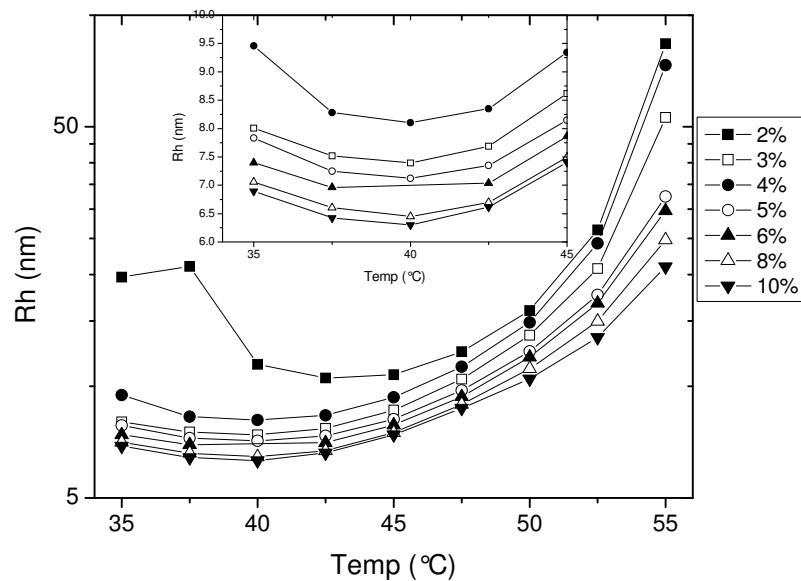


Figura 3.4. Dependencia del radio hidrodinámico R_h con la temperatura para soluciones de L64 en agua a diferentes concentraciones medida a un ángulo de 90° .

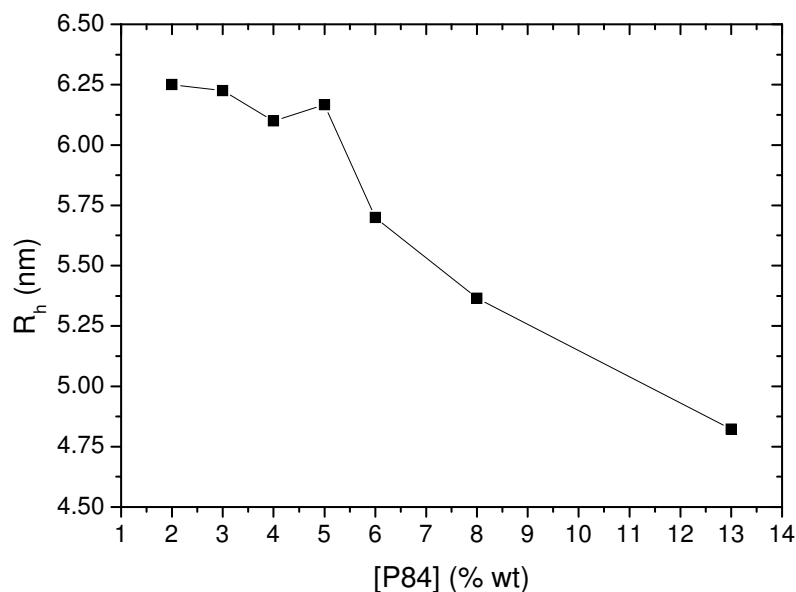


Figura 3.5. Dependencia del radio hidrodinámico R_h con la concentración para soluciones de P84 en agua a una temperatura de 45°C medida a un ángulo de 90° .

Al igual que en el caso del sistema P103/agua, en los sistemas P84/agua y L64/agua, R_h muestra dependencia inversa con la concentración en el intervalo de temperaturas por encima de la T_{mc} y debajo del punto de enturbiamiento (Figuras 3.5 y 3.6).

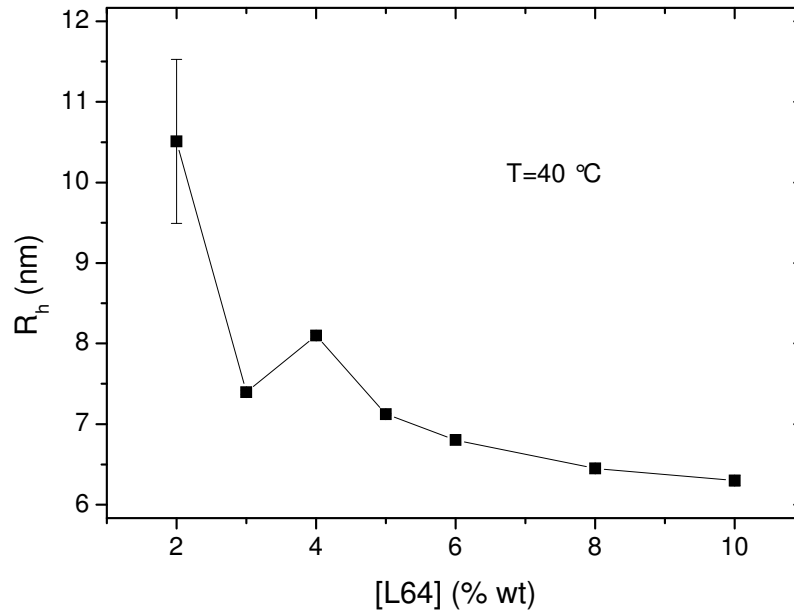


Figura 3.6. Dependencia del radio hidrodinámico R_h con la concentración para soluciones de L64 en agua a una temperatura de 40 °C medida a un ángulo de 90°.

3.3.3. Experimentos cinéticos usando la intensidad total de dispersión.

Cuando la temperatura fue rápidamente incrementada de T_1 a T_2 tanto la intensidad total de dispersión (I_{disp}) como el radio hidrodinámico crecen durante los siguientes minutos u horas para el sistema P103/agua y durante periodos más cortos para los sistemas P84 y L64/agua. La velocidad de incremento depende en gran medida de la concentración del copolímero en solución. La Figura 3.7a muestra el decaimiento de la intensidad total de dispersión versus tiempo para una solución de P103 al 2 % en peso después de cambiar súbitamente la temperatura de 25°C a 40°C. El decaimiento cinético se ajusta razonablemente a una función mono-exponencial con un tiempo de relajación aparente τ (ecuación 3.1). Esto sugiere que el decaimiento creciente está compuesto por un proceso único. En la literatura experimentos de salto de temperatura en copolímeros tribloque plurónicos como L64 [Waton *et al.*, 2001; Muller,

1979; Gormally *et al.*, 1980; Lang y Zana, 1987; Huibers *et al.*, 1995] y F85 [Goldmints *et al.*, 1997] muestran dos cinéticas de intercambio claras, una rápida y otra lenta. Se encontró que la intensidad de dispersión crece en el proceso rápido y después decrece en el proceso lento (segundo proceso) a temperaturas moderadas por arriba de la T_{mc} o crece nuevamente (tercer proceso) a altas temperaturas. El primer proceso está asociado con la incorporación de copolímero libre en las micelas lo cual genera micelas metaestables de mayor tamaño que las micelas propias. La concentración de macromoléculas de copolímeros libres en P103 se encontró alrededor de $\approx 0.07\%$ en peso a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y decrece al aumentar la temperatura, y a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ la concentración micelar crítica (cmc) es despreciable ($cmc < 0.01\%$) [Waton *et al.*, 1999]. Como la concentración de copolímero libre es despreciable comparada con el micelizado, el incrementar la temperatura no induce crecimiento de las micelas por incorporación de monómero libre en ellas. Cuando la cinética fue monitoreada entre la T_{mc} y $26\text{ }^{\circ}\text{C}$, se apreció un proceso rápido en la intensidad de dispersión y fue atribuido a la condensación de copolímero libre en las micelas [Rharbi y Wiinik, 1999 Rharbi *et al.*, 2000; Rharbi y Wiinik, 2002; Rharbi y Wiinik, 2003; Rharbi *et al.*, 2004]. El crecimiento lento de la intensidad en nuestra cinética parece corresponder al tercer proceso lento observado en los experimentos de salto de temperatura en Pluronic L64 y P85 [Michels *et al.*, 2001; Goldmints *et al.*, 1997; Michels y Waton, 1997; Kositza *et al.*, 1999; Waton *et al.*, 2001; Muller, 1979; Gormally *et al.*, 1980; Lang y Zana, 1987; Huibers *et al.*, 1995;]. La cinética lenta puede envolver varios mecanismos: 1) deshidratación de las micelas 2) condensación cooperativa y disolución de monómeros, 3) proceso fusión–fragmentación o 4) proceso fragmentación–crecimiento.

$$I_{scat}(t) = (I_{scat}(\infty) - I_{scat}(0)) \cdot \exp(-t/\tau) + I_{scat}(0) \quad (3.1)$$

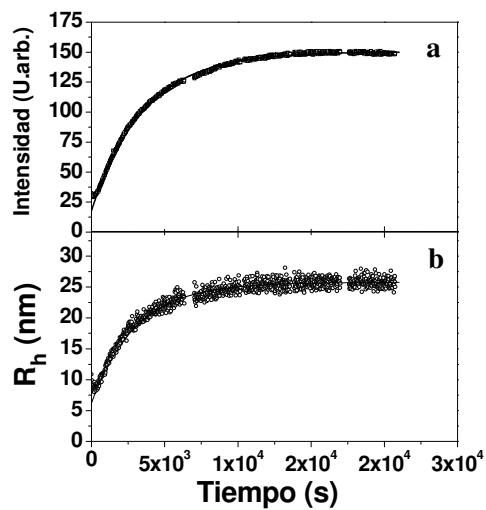
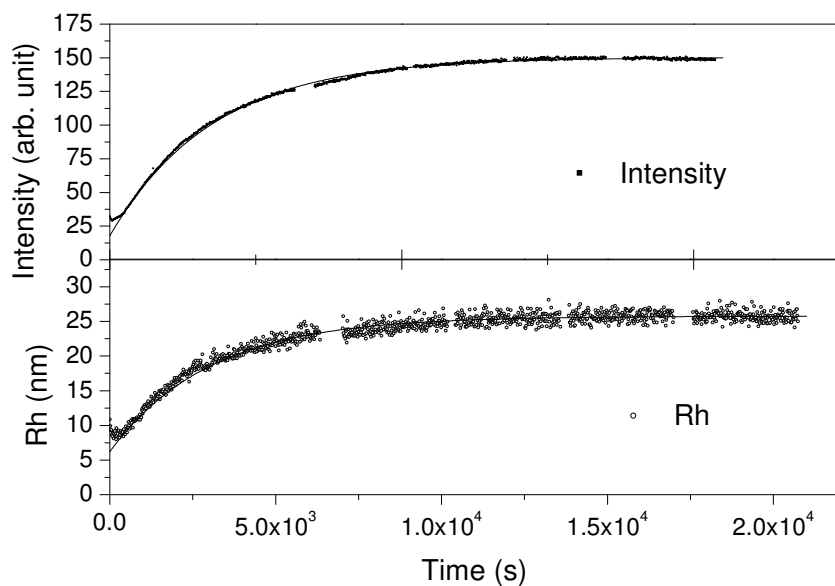


Figura 3.7. Intensidad dispersada (a) y radio hidrodinámico (b) vs. tiempo para soluciones acuosas de P103 ($[P103]=2.0\%$) después de transferir la solución de una temperatura $T_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ a $T_2 = 40\text{ }^\circ\text{C}$. Los decaimientos se ajustaron a una expresión mono-exponencial (líneas sólidas).

3.3.4. Cinética del tamaño micelar

La intensidad total contiene información del tamaño micelar promedio, de la polidispersidad, de la distribución de tamaños así como del contenido de agua en las micelas. Para micelas monodispersas, la intensidad de dispersión puede ser escrita como sigue

$$I_{disp} \propto (n_{mic} - n_w)^2 \phi_{mic} \cdot V_{mic} \quad (3.2)$$

donde V_{mic} es la fracción volumen de las micelas, ϕ_{mic} es la fracción volumen de tensioactivo, n_{mic} y n_w son los índices de refracción de las micelas y agua, respectivamente. Durante el proceso de relajación todos esos parámetros pueden variar simultáneamente, y pueden complicar la descripción del proceso dinámico. En particular, el proceso rápido correspondiente al incremento rápido de la intensidad de dispersión podría ser atribuido a incremento del tamaño micelar o a la deshidratación de las micelas. Consecuentemente, la variación de cada uno de los parámetros micelares debe ser monitoreada de manera individual. En la Figura 3.7b se muestra el cambio del radio hidrodinámico (R_h) con el tiempo para $[P103] = 2\%$ en peso. Los decaimientos de R_h son también compuestos por un proceso único, lo cual confirma que el proceso que envuelve interacciones monómero-micela no es relevante en este intervalo de temperaturas. El decaimiento de R_h se ajusta razonablemente a una expresión mono exponencial con una velocidad $k_{obs}^{RH} = 1/\tau$.

$$R_H(t) = (R_H(\infty) - R_H(0)) \cdot \exp(-t/\tau) + R_H(\infty) \quad (3.3)$$

Si las micelas crecen con tendencia a alargarse es más apropiado seguir el crecimiento de su longitud. Como el crecimiento de micelas alargadas puede ser calculado a partir del R_h , podemos seguir con seguridad la dinámica usando el decaimiento de R_h . Deberíamos enfatizar que a bajas concentraciones de P103, el R_h es representativo de la longitud de contorno de las micelas alargadas, mientras que cerca y por encima de la concentración de superposición, el decaimiento de R_h refleja la cinética del tamaño de malla de la red transitoria.

3.3.5. Decaimiento cinético de la relación de aspecto.

Las micelas crecen longitudinalmente durante el proceso de crecimiento. Esto se aprecia en la evolución del factor asimétrico, $I_{135^\circ}/I_{45^\circ}$, que se estimó de la relación existente entre la

intensidad observada a 135° y la intensidad observada a 45° (ver la Figura 3.8). Dicho factor asimétrico, $I_{135^\circ}/I_{45^\circ}$, tiene un valor cercano a 1 (aprox. ≈ 0.9 a 25°C), el cual corresponde a micelas esféricas. Después del salto de temperatura de 25 a 40°C , $I_{135^\circ}/I_{45^\circ}$ aumenta progresivamente con el tiempo y alcanza un valor máximo de 1.3 , lo que indica la presencia de micelas alargadas. Este decaimiento también se ajusta a una función mono exponencial con el tiempo característico, el cual es bastante similar al estimado en el decaimiento de R_h . Esto hace deducir que las micelas crecen longitudinalmente durante el proceso de relajación mientras que su longitud aumenta con el tiempo.

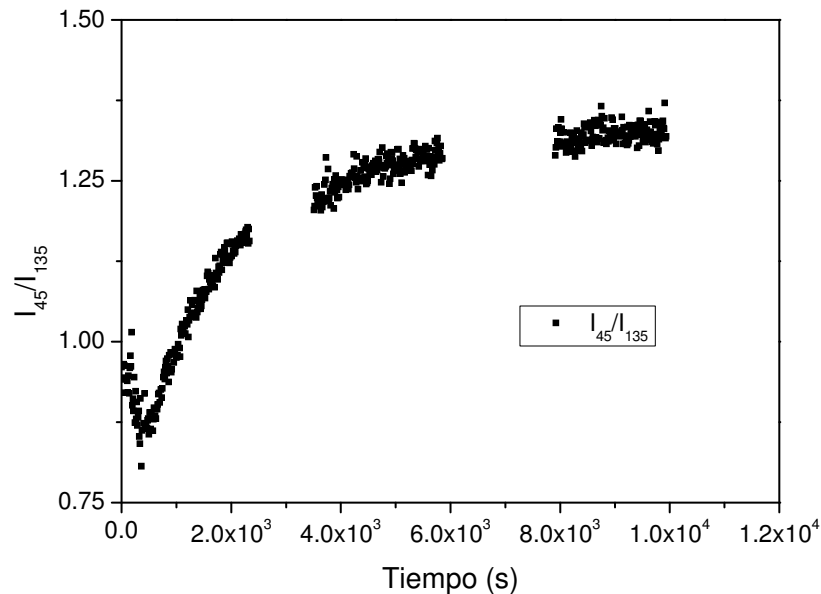


Figura 3.8. Factor asimétrico, $I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$, vs. tiempo para soluciones acuosas de P103 ($[P103] = 3.0\%$) después de transferir la solución de una temperatura $T_1 = 25^\circ\text{C}$ a $T_2 = 40^\circ\text{C}$. I_{45° e I_{135° son las intensidades dispersadas medidas a 45° y 135° , respectivamente.

Por arriba de 33°C tanto R_h como la intensidad crecen rápidamente (ver Figura 3.10). El factor de forma obtenido de $I_{135^\circ}/I_{45^\circ}$ aumenta al incrementar la temperatura (ver Figura 3.9) mientras que al llegar a 40°C dicho factor de forma tiende a alcanzar un valor constante, $I_{135^\circ}/I_{45^\circ} = 1.3$. Esto sugiere que las micelas de P103 crecen longitudinalmente conforme la temperatura rebasa los 32°C .

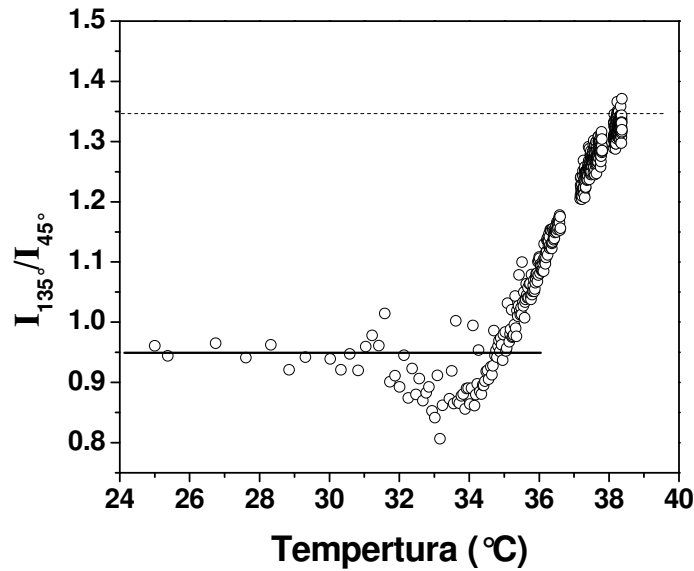


Figura 3.9. Factor asimétrico, $I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$, vs. temperatura para soluciones acuosas de P103 ($[P103] = 3.0 \%$). I_{45° e I_{135° son las intensidades dispersadas medidas a 45° y 135° , respectivamente.

3.3.6. Velocidad de intercambio

Los decaimientos de relajación de P103 con $\tau = 6400$ s para 1 % en peso a 187 s para 10 % en peso son extremadamente pequeños comparados con los de Pluronic más hidrófilos tales como L64 [Waton *et al.*, 2001; Muller, 1979; Gormally *et al.*, 1980; Lang y Zana, 1987; Huibers *et al.*, 1995] y P84 [Goldmints *et al.*, 1997], quienes mostraron un tiempo de crecimiento del orden de milisegundos en la escala de tiempo. La cinética de intercambio depende de la relación PPO/PEO así como de la longitud del bloque PPO. Por ejemplo, L64 (EO₁₃PO₃₀EO₁₃), P84 (EO₁₉PO₄₃EO₁₉) y P104 (EO₂₇PO₆₁EO₂₇), donde PPO/PEO entre 1.13 y 1.15 exhiben tiempos de relajación de milisegundos. El copolímero P103 (EO₁₇PO₆₀EO₁₇) con PPO/PEO = 1.76 da tiempos de relajación en el intervalo de 100s – 6000s. Un sistema más hidrófobo, el pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) con PPO/PEO = 1.75 y bloque PPO más largo exhibe tiempos de relajación del orden de días en ausencia de aditivos.

El decaimiento creciente de P103 disminuye al decrecer la concentración de polímero en el intervalo de concentración investigado (Figura 3.10). La velocidad de crecimiento calculada a

partir de la intensidad de dispersión $k_{\text{obs}}^I = 1/\tau$ crece desde 0.00015 s^{-1} y 0.005 s^{-1} para [P103] entre 1 % en peso y 10 % en peso (Figura 3.11). Cuando la velocidad de intercambio fue monitoreada usando el decaimiento del radio hidrodinámico, $k_{\text{obs}}^{\text{RH}}$, se encontró que es posible superponer las $k_{\text{obs}}^{\text{RH}}$ con el trazo de k_{obs}^I , para el intervalo completo de [P103] investigado (Figura 3.11). La cinética de intercambio en Pluronic puede englobar el cambio de varios parámetros: el número de copolímeros por micela (N_{agg}), la distribución de tamaños, o incluso el contenido de agua [Waton *et al.*, 2001]. Si el experimento cinético solo abarcara la variación del N_{agg} , entonces $I_{\text{disp}} \propto N_{\text{agg}} \propto V_{\text{mic}} \propto R_{\text{H}}^3$ (ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3) y en el caso de decaimientos exponenciales, $k_{\text{obs}}^I = 3 \cdot k_{\text{obs}}^{\text{RH}}$. Sin embargo, como $k_{\text{obs}}^I \approx k_{\text{obs}}^{\text{RH}}$, se puede concluir que la cinética de micelas propias a micelas alargadas envuelve el cambio de otros parámetros adicionalmente a la variación del número de agregación, tales como el índice refractivo y la distribución de tamaños.

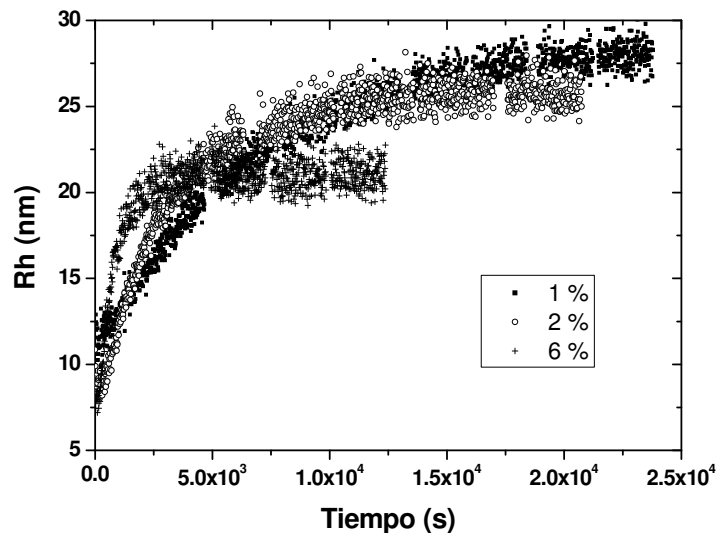
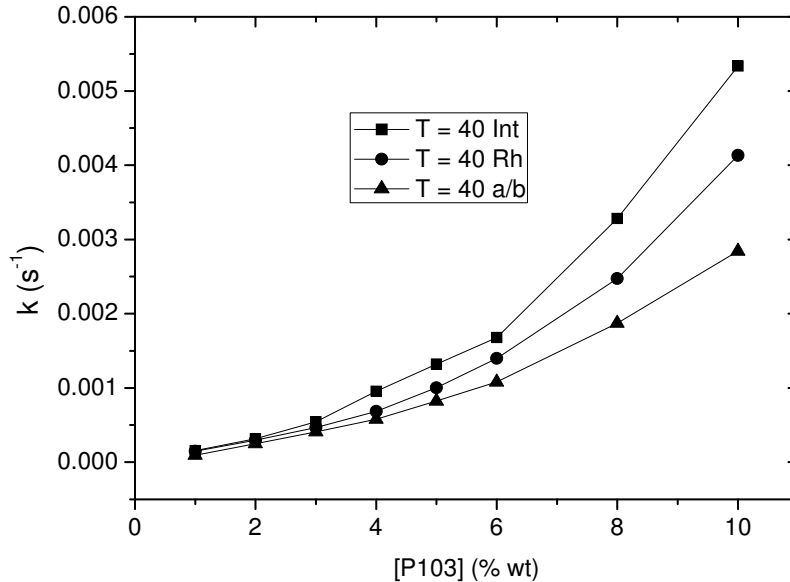


Figura 3.10. Radio hidrodinámico R_h vs. tiempo para soluciones acuosas de P103 después de transferir las soluciones de una temperatura $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $T_2 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ para $[P103] = 1.0 \%$, 2% y 6%

El incremento en las velocidades de crecimiento al aumentar la concentración de copolímero (Figura 3.11) puede ser explicada por medio de un proceso de segundo orden probablemente envolviendo fusión de micelas o fragmentos en una micela larga. En el caso en

que el proceso de crecimiento es dominado por el proceso colisión fusión se espera que la velocidad k varíe linealmente con la concentración de P103 si la velocidad de segundo orden es constante. Por otro lado, en el caso de agregados grandes en donde se presentan pequeñas desviaciones del equilibrio k es predicha a crecer en forma de ley de potencia con la concentración siguiendo la siguiente relación: $k \propto [C_0]^{0.6}$. Este no es el caso, en el sistema estudiado se encontró que k aumenta siguiendo la relación: $k \propto [P103]^\alpha$, con un exponente $\alpha = 1.54$ para R_h y $\alpha = 1.42$ para la intensidad. Resultados similares fueron reportados por Denkova *et al.* (2009) quienes encontraron que la velocidad de crecimiento del pluronic P123, en presencia de etanol y KCl, vario en la razón $k \propto [P123]^{1.1}$.



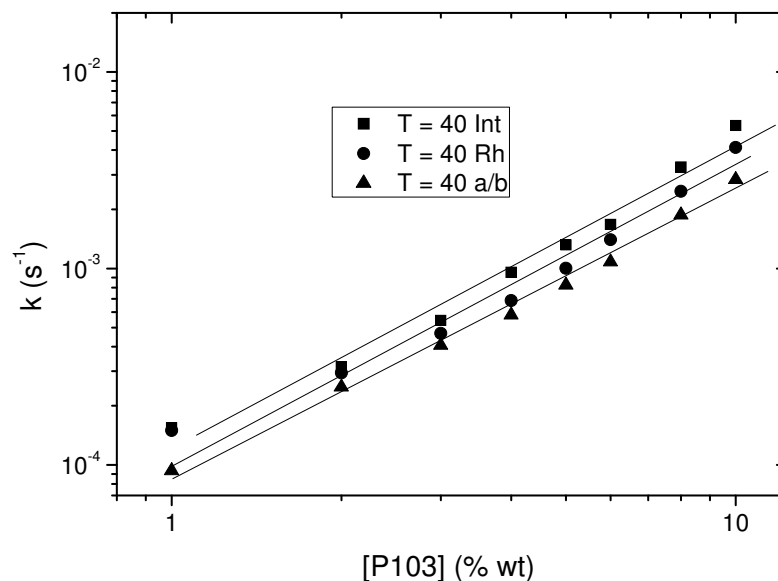


Figura 3.11. a) Velocidad de crecimiento (k) calculada al ajustar los decaimientos a una expresión mono exponencial graficada contra la concentración de P103. k se calculó del decaimiento de la intensidad dispersada (■), del decaimiento de R_h (●) y de la relación a/b del modelo de Perrin para micelas alargadas (▲). b) Grafica de k vs. $[P103]$ representada en escala log-log ajustada a ley de la potencia. El decaimiento se midió después que la solución se transfirió de una temperatura $T_1 = 25\text{ °C}$ a $T_2 = 40\text{ °C}$

3.3.7. Efecto de la temperatura en el proceso de crecimiento

La Figura 3.12 presenta la cinética de crecimiento monitoreada a 35, 37 y 40 °C para el sistema P103/agua. Los valores finales de R_h crecen al aumentar la temperatura, esto es, 13nm a 35 °C, 25 nm a 37 °C y 35 nm a 40 °C. Por otro lado, se encontró que la velocidad de intercambio (k) es casi independiente de la temperatura dentro de la precisión de nuestro experimento (Figura 3.13). Este resultado infiere que mientras el tamaño de las micelas crece alrededor de 2.7 veces entre 35 y 40 °C, k permanece casi constante en este intervalo de temperatura. Esto muestra que la constante de velocidad de segundo orden es independiente de la temperatura entre 35 y 40 °C.

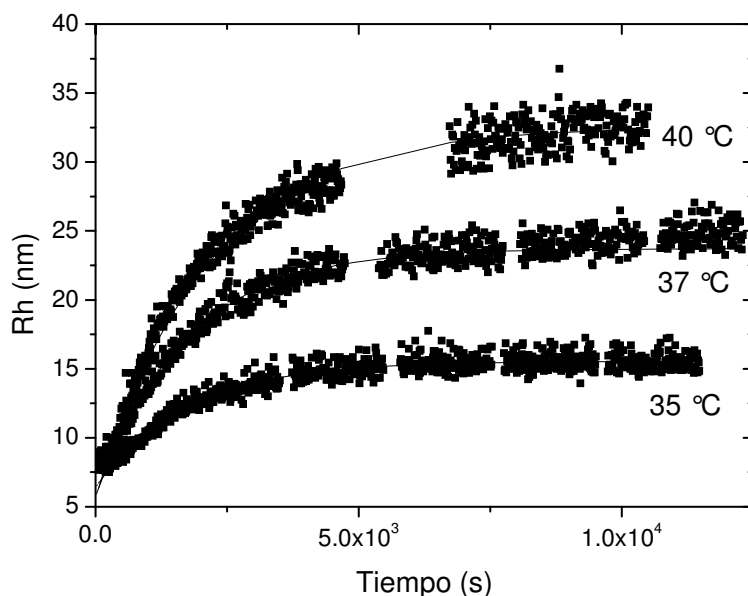


Figura 3.12. Radio hidrodinámico R_h vs. tiempo para soluciones acuosas de P103 ($[P103] = 3.0\%$) después de transferir la solución de una temperatura $T_1 = 25\text{ °C}$ a T_2 para $T_2 = 35\text{ °C}$, 37 °C y 40 °C .

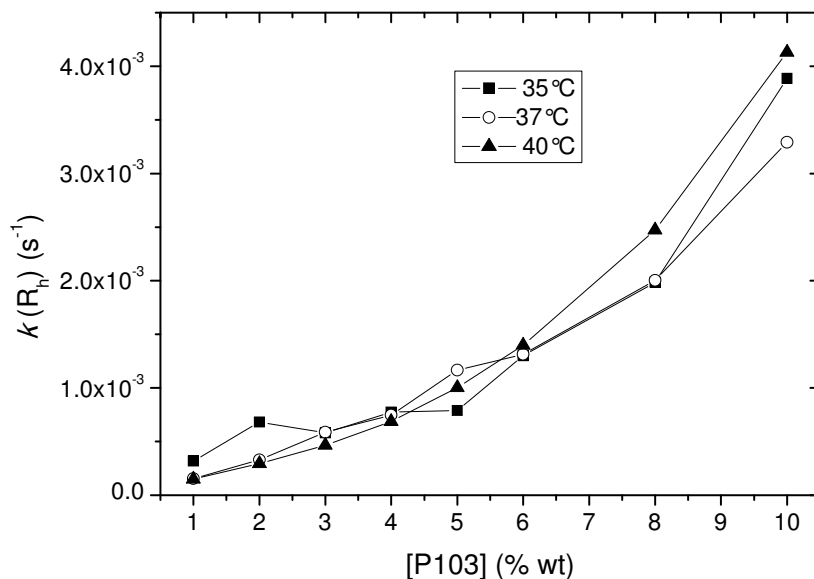


Figura 3.13. Velocidad de crecimiento (k) calculada del ajuste de decaimientos de R_h a una expresión mono-exponencial, graficado contra la concentración de P103. El

decaimiento fue medido después de haber transferido la solución de $T_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ a T_2 para $T_2 = 35\text{ }^\circ\text{C}$ (■) $37\text{ }^\circ\text{C}$ (○) y $40\text{ }^\circ\text{C}$ (▲)

3.3.8. Cinética de la distribución de tamaños

Para conocer más acerca de los detalles del proceso de crecimiento, se analizó la polidispersidad de las micelas durante el intercambio cinético. Cuando se toma en consideración la polidispersidad micelar, la intensidad de dispersión se puede escribir como

$$I \propto (n_{\text{mic}} - n_w)^2 / V \cdot \sum_i P_{\text{mic}}^i (V_{\text{mic}}^i)^2 \quad (3.4)$$

V_{mic}^i y P_{mic}^i son fracción volumen y la fracción de micelas conteniendo “i” moléculas de tensioactivo y V el volumen total de la solución. La forma en que la distribución de tamaños (P_{mic}^i) de micelas anfífilicas se desarrolla durante la dinámica de relajación sigue siendo una cuestión importante. Se empleó el *software* CONTIN para obtener información acerca de las distribuciones de tamaño durante el proceso de intercambio. La Figura 3.14 presenta la distribución de tamaños de una solución acuosa al 3% en peso de P103 3 % en función del tiempo durante el experimento cinético hasta 50 minutos. Por arriba de 50 min, la distribución del tamaño fue descrita en su mayoría por una distribución de tamaño único que cambio hacia el gran valor de R_h y ampliada con el tiempo. Por encima de una hora, CONTIN no podría llevar a resultados reproducibles en especial cuando las partículas se vuelven largas e interconectadas. El resultado infiere que ambos, el tamaño promedio y la amplitud de la distribución de tamaños, crecen durante la primera parte del proceso de crecimiento.

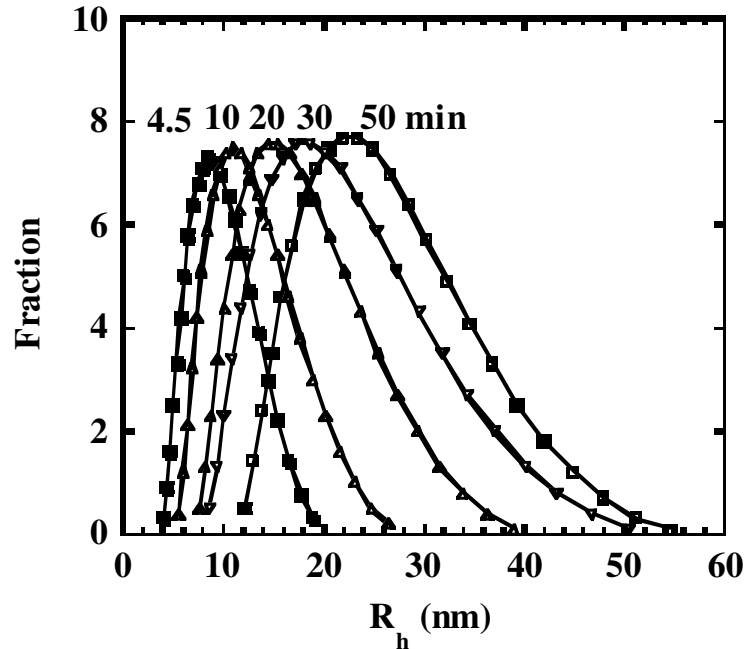


Figura 3.14. Distribución de tamaños de una solución de P103 (3 % en peso) en varios instantes durante el crecimiento cinético después de un salto de temperatura de $T_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_2 = 40\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.9. Transición de micelas alargadas a micelas esféricas

Para todas las muestras estudiadas observamos que la transición de esferas a micelas alargadas es mucho más lenta que la transición contraria, de cilindros a esferas. Cuando se disminuyó la temperatura de 40 a 25 °C, R_h decrece en menos de 10 segundos mientras para la misma concentración la transición de esferas a micelas alargadas toma más de 1 hora (Figura 3.15). En estas condiciones no se puede medir cuantitativamente el tiempo característico τ para la transición de micelas alargadas a esferas porque este tiempo es menor que el que se toma para que la temperatura cambie. El proceso de crecimiento es más bien de segundo orden y envuelve la interacción de al menos dos micelas. La velocidad de difusión controlada es de orden mayor, más rápida que el proceso de crecimiento observado. Por lo tanto, el crecimiento no es por difusión controlada pero reacciona como tal. Esta reacción es inhibida por repulsión estérica entre las micelas y la geometría de interacción entre ellas. Por otro lado, el rompimiento micelar es un proceso de primer orden y depende principalmente de la interacción molecular dentro de la micela.

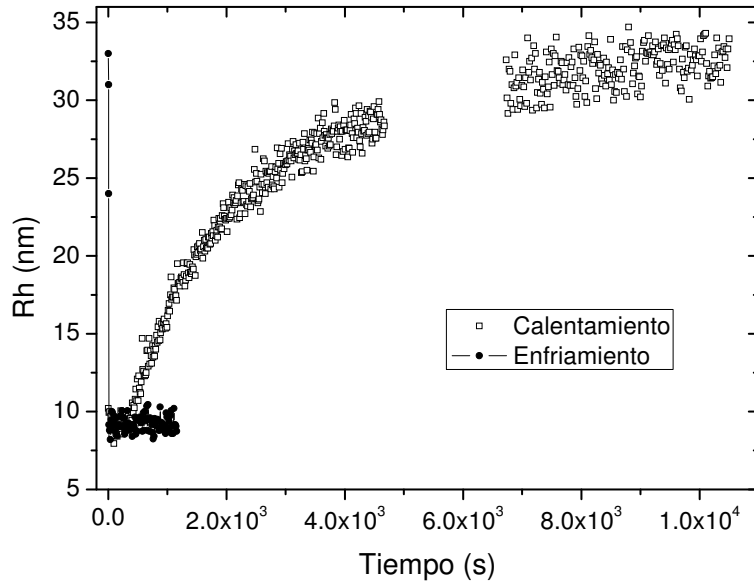


Figura 3.15. Radio hidrodinámico R_h vs. tiempo para soluciones acuosas de P103 ($[P103] = 3.0\%$), después de transferir la solución de una temperatura $T_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ a $T_2 = 40\text{ }^\circ\text{C}$ comparando con el decaimiento de la misma solución transferida de una temperatura $T_1 = 40\text{ }^\circ\text{C}$ a $T_2 = 25\text{ }^\circ\text{C}$

3.3.10. Mecanismo del proceso de crecimiento

La mayoría de los experimentos de salto de temperatura monitoreados usando dispersión de luz mostraron un proceso lento con amplitud negativa justo por encima de la T_{mc} (segundo proceso) y un tercer proceso a alta temperatura con amplitud positiva cerca al punto de enturbiamiento (tercer proceso). El segundo proceso fue atribuido a la formación–ruptura de las micelas y el tercero fue atribuido al colapsamiento–fragmentación de micelas. Por otro lado, Zana *et al.* propusieron en sus experimentos que los dos procesos presentan mecanismos similares “formación–ruptura”. Estos experimentos fueron llevados a cabo usando la evolución de la intensidad de dispersión y las conclusiones se hicieron suponiendo el número de micelas, el número de agregación y el contenido de agua de las micelas. Como la cinética de la intensidad de dispersión contiene varios parámetros interconectados, es más relevante discutir la cinética usando el cambio en el radio micelar. El segundo proceso reportado previamente envuelve una reducción del tamaño micelar vía ruptura de las micelas en varios tamaños desde cadenas de copolímero hasta sub-micelas y la integración de dichas especies en otras micelas. Por otra parte,

el tercer proceso observado envuelve el crecimiento del tamaño micelar vía condensación de monómero o fusión de micelas propias o fragmentos de micela (sub-micelas) formando micelas alargadas.

La distribución de tamaños no mostró traza alguna de monómeros libres durante el proceso de intercambio de esferas a la forma alargada. Esto puede sugerir que el proceso de crecimiento envuelve condensación de monómero libre, aunque es dominado por fusión de micelas propias o fragmentos micelares. Esto también es corroborado por el incremento de la velocidad de intercambio con la concentración de polímero.

Debido a que el incremento en el tamaño de las micelas alargadas con la temperatura es de 2.7 veces entre 35 y 40 °C, no es seguida por variación alguna en la velocidad de crecimiento (k), se puede concluir que el mecanismo de la cinética de crecimiento no es controlada por las condiciones termodinámicas que controlan el tamaño final de las micelas.

El proceso de crecimiento puede tomar lugar por medio de varias vías posibles. (1) Un posible mecanismo involucra que las cadenas copoliméricas y fragmentos micelares integran micelas propias solo para formar micelas termodinámicamente estables; de acuerdo a este proceso, cuando las pre-micelas se unen a micelas propias, directamente forman micelas con la distribución de tamaño final. Este proceso llevaría a dos poblaciones de micelas, una de micelas propias de tamaño pequeño que crecen a expensas de las grandes, las cuales se encogen. En el mejor de los casos, se observaría una distorsión de la distribución de tamaños durante la cinética de intercambio. Este mecanismo no concuerda con la evolución observada de la distribución de tamaños, es decir, una población de micelas. (2) El otro mecanismo posible envuelve eventos sucesivos fusión–condensación de micelas/cadenas poliméricas en micelas propias para producir cualquier tamaño de micelas hasta que se obtenga un tamaño micelar termodinámicamente estable. En contraste con el mecanismo previo, que permite sólo el evento de producir micelas estables, el mecanismo de crecimiento presente produce micelas de cualquier tamaño. Este mecanismo puede describir la evolución observada de la distribución de tamaños, donde el tamaño promedio de partícula decrece y la polidispersidad relativa permanece constante. Por lo tanto, un mecanismo envolviendo fragmentación sucesiva de agregados en micelas de cualquier tamaño puede describir mejor los resultados experimentales.

3.3.11. Números de agregación

La cinética micelar envuelve parámetros tales como tamaño micelar, polidispersidad, distribución de tamaños, número de cadenas poliméricas por micela (número de agregación N_{agg}), contenido de humedad etc. El número de agregación es uno de los parámetros importantes para describir directamente la evolución temporal de las micelas y su distribución de tamaño en experimentos cinéticos. Existen algunas técnicas para determinar los números de agregación de sistemas micelares diversos, entre ellas están SANS, DLS-viscosidad intrínseca, SLS, fluorescencia de extinción resuelta en el tiempo, etcétera. Además se puede predecir dicho número de agregación a partir de modelos que utilizan algunos datos experimentales o análisis termodinámico a condiciones diferentes o de otros sistemas [Foster *et al.*, 2009; Nolan *et al.*, 1997; Alexandridis *et al.*, 1994, Semenov, 1985; Leermakers, 1989; Hall, 1967; Hill, 1964; Wu, 2002; Denkova *et al.*, 2008; Mazer *et al.*, 1976]. En este trabajo se optó por buscar datos experimentales reportados en la literatura y aplicar el modelo de Perrin como lo reportan Mazer *et al.* (1976) tomando como datos experimentales los reportados por Nolan *et al.* (1997). A partir del modelo de Perrin se determinaron los números de agregación para el sistema P103/agua a temperaturas entre 21 y 45 °C mediante el modelo para micelas esféricas, alargadas, y tipo disco, además de las relaciones de intensidades. Como se observa en la Figura 3.16, el modelo que más se acerca a los resultados experimentales (relaciones de intensidad de dispersión) es el de esferas alargadas (*Prolate*) por lo que es el que se tomó para el cálculo de los números de agregación tomando como referencia el dato reportado por Nolan *et al.* (1997) donde reportan que a 25 °C el número de agregación para P103 es de 86.

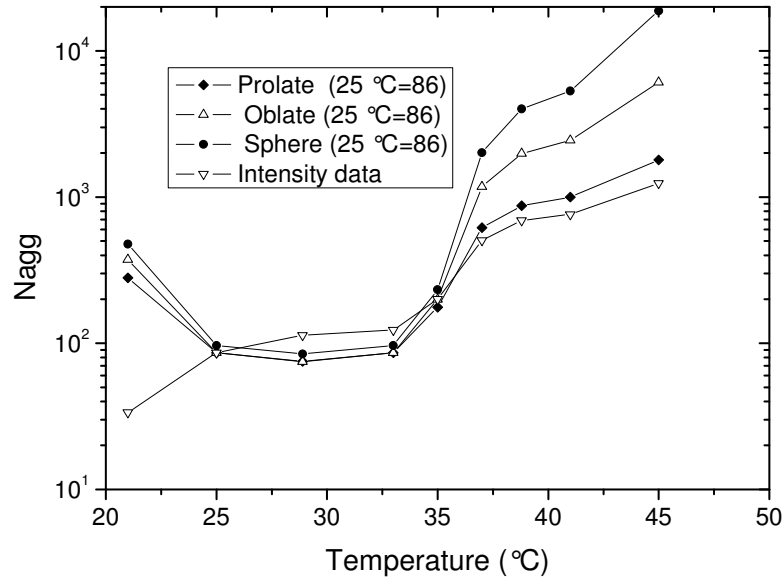


Figura 3.16. *Números de agregación en función de la temperatura para el sistema P103/Agua al 3 % en peso de concentración, obtenidos por modelado de diversas geometrías esferas (Sphere), micelas alargadas (Prolate), micelas tipo disco (Oblate) y su comparación con la proporcionalidad a intensidad relativa..*

3.4. Conclusiones

Este capítulo describe la dinámica de la transición micelar de micelas esféricas a micelas cilíndricas en soluciones acuosas del copolímero tri-bloque P103. Experimentos de salto de temperatura monitoreados por dispersión de luz dinámica permiten investigar la cinética de transición de micelas esféricas a micelas cilíndricas. La dinámica de crecimiento presentan un proceso relativamente lento con un tiempos característicos que van desde 700 s a varias horas. Esta cinética se puede cuantificar de forma equivalente por la intensidad de dispersión, el radio hidrodinámico o longitud micelar.

Se demuestra que las micelas crecen en forma de barras largas en todo el proceso de crecimiento. El aumento lineal de la velocidad de relajación al aumentar la concentración de copolímero demuestra que esta transición está dominada por un mecanismo que implica fusión y fragmentación de micelas de tamaño normal. Se demuestra que el crecimiento se produce por fusión-fragmentación al azar de todas las micelas. Los decaimientos de crecimiento no pueden

explicarse si el proceso sólo implicara la adición sucesiva de micelas esféricas a micelas cilíndricas.

Las constantes de velocidad se estimaron para el caso de fusión fragmentación aleatoria y resultaron ser de segundo orden para la fusión (k_{fus}) y de primer orden para fragmentación (k_{fra}).

Soluciones acuosas de P103 presentan agregados micelares en forma de esfera a temperaturas por encima de la T_{mc} (aproximadamente 18 °C para 3 % en peso) y por debajo de 32 °C. A temperaturas por encima de 32 °C se forman micelas cilíndricas teniendo como límite superior la temperatura de enturbiamiento la cual varía con la concentración. Los radios hidrodinámicos de micelas formadas en soluciones acuosas de P84 y L64 aumentan por encima de 47 y 42 °C, respectivamente, y se sugiere que crecen en forma de cilindros como es reportado por diversos autores [Ganguly *et al.*, 2009; Waton *et al.*, 2001; Mesa *et al.*, 2007].

3.5. Bibliografía

Alexandridis, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 490.

Alexandridis P., Lindman B., Eds. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*; Elsevier: Amsterdam, **2000**.

Alexandridis P., Holzwarth J. F., Hatton T. A., *Macromolecules* **1994**, 27, 2414.

Aniansson E.A.G., Wall S.N., *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1024.

Aniansson E.A.G., Wall S.N., Almgren M., Hoffmann H., Kielmann H., Ulbricht W., Zana R., Lang J., Tondre C., *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 905.

Burke S.E., Eisenberg A., *Langmuir* **2001**, 17, 6705.

Cates M.E., Candau S.J. *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, 2, 6869.

Denkova A.G., Mendes E., Coppens M.-O., *J. Phys. Chem B.* **2009**, 113, 989.

Denkova A.G., Mendes E., Coppens M.-O. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 793.

Denkova A.G., Bomans P.H.H., Coppens M.-O., Sommerdijk N.A.J.M., Mendes E., *Soft Matter* **2011**, 7, 6622–6628.

Denkova A.G., Mendes E., Coppens M.-O., *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 989.

Denkova A.G., Mendes E., Coppens M.-O., *Soft Matter* **2010**, 6, 2351.

Dormidontova E.E., *Macromolecules* **1999**, 32, 7630.

Foster B., Cosgrove T., Hammouda B., *Langmuir* **2009**, 25, (12), 6760.

Ganguly R., Kumbhakar M., Aswal V.K., *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 9441.

Goldmints I., Holzwarth J.F., Smith K.A., Hatton T.A., *Langmuir* **1997**, 13, 6130.

Gormally J., Gettins W.J., Wyn-Jones E., in *Molecular Interactions*, Vol. 2, Wiley, New York,

1980, 143.

Halperin A., Alexander S., *Macromolecules* **1989**, 22, 2403.

Hamley W., Block Copolymers in Solution; Hamley, I. W., Ed.; John Wiley & Sons: San Francisco, CA, **2005**.

Hecht E., Hoffmann H., *Colloids Surf. A* **1995**, 96, 181.

Huibers P.D.T., Oh S.G., Shah D.O., in *Surfactants in Solution*, Vol. 64, Chattopadhyay, A. K.; Mittal, K. L., Eds., Marcel Dekker, New York, **1995**, 105.

Jacquin M., Muller P., Cottet H., Theodoly O., *Langmuir* **2010**, 26, 18681.

Johnson B.K., Prud'homme R.K. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 118302.

Kabanov A.V., Batrakova E.V., Alakhov V.Y., *Adv. Drug Delivery Rev.* **2002**, 54, 759.

Kadam Y., Ganguly, R., Kumbhakar M., Aswal V.K., Hassan P.A., Bahadur P., *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 16296.

Kahlweit M., *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 90, 92.

Koppel D.E., *J. Chem Phys.*, **1972**, 57, 4814.

Kositza M.J., Bohne C., Alexandridis P., Hatton T. A., Holzwarth J.F., *Langmuir* **1999**, 15, 322.

Kositza M.J., Bohne C., Alexandridis P., Hatton T.A., Holzwarth J.F., *Macromolecules* **1999**, 32, 5539.

Lang J., Zana R., in *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*, Zana, R., Ed., Marcel Dekker, New York, **1987**, 405.

LaRue I., Adam M., Pitsikalis M., Hadjichristidis N., Rubinstein M., Sheiko S.S., *Macromolecules* **2006**, 39, 309.

-
- Lejeune E., Drechsler M., Jestin J., Muller A.H.E., Chassenieux C., Colombani O. *Macromolecules* **2010**, 43, 2667.
- Lessner E., Teubner M., Kahlweit M., *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3167.
- Liang X., Guo C., Ma J., Wang J., Chen S., Liu H., *J Phys. Chem B* **2007**, 111 , 13217.
- Lin W., Zheng C., Wan X., Liang D., Zhou Q., *Macromolecules* **2010**, 43, 5405.
- Lund R., Pipich V., Willner L., Radulescu A., Colmeneroabe J., Richter D., *Soft Matter* **2011**, 7, 1491.
- Lund R., Willner L., Monkenbusch M., Panine P., Narayanan T., Colmenero J., Richter, D., *Physical Review Letters* **2009**, 102, 188301.
- Lund R., Willner L., Richter D., *Macromolecules* **2006**, 39, 4566.
- Lund R., Willner L., Stellbrink J., Lindner P., Richter D., *Physical Review Letters* **2006**, 96, 068302.
- Ma Q., Remsen E.E., Clark C.G., Kowalewski T., Wooley K.L., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, 99, 5058.
- Mazer N., Benedek G, Carey M., *The Journal of Physical Chemistry*, **1976**, 80, 10.
- Mesa M., Sierra L., Guth J.L., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008** 112, 338.
- Michels B., Waton G., Zana R., *Colloids Surf. A* **2001**, 183–185, 55.
- Michels B., Waton G., Zana R., *Langmuir* **1997**, 13, 3111.
- Muller N., in *Solution Chemistry of Surfactants*, Vol. I, Mittal, K. L., Ed. Plenum, New York, **1979**,267.
- Nicolai T., Colombani O., Chassenieux C., *Soft Matter* **2010**, 6, 3111.
- Nolan S.L., Phillips R.J., Cotts P.M., Dungan S.R., *J Colloid Interface Sci* **1997**, 191 , 291302.

-
- Parekh P., Ganguly R., Aswalc V.K., Bahadur P., *Soft Matter* **2012**, 8, 5864.
- Provencher S.W., *Comput. Phys. Commun.* **1982**, 27, 229.
- Rager T., Meyer W.H., Wegner G., Winnik M.A., *Macromolecules* **1997**, 30, 4911.
- Rene P., Bolhuis P.G., *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 018302.
- Rharbi Y., Bechthold N., Landfester K., Salzman A., Winnik M.A., *Langmuir* **2003**, 19, 10.
- Rharbi Y., Chen L., Winnik M.A., *J Am. Chem Soc* **2004**, 126, 6025.
- Rharbi Y., Kitaev V., Winnik M.A. Hahn K.G. *Langmuir* **1999**, 15, 2259.
- Rharbi Y., Li M., Winnik M.A., Hahn K.G., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6242.
- Rharbi Y., Winnik M.A., *J Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2082.
- Rharbi Y., Winnik M.A., Hahn K.G., *Langmuir* **1999**, 15, 4697.
- Schmolka I.R., Poloxamers in the Pharmaceutical Industry. In *Polymers for Controlled Drug Delivery*, Tarcha, P. J., Ed., CRC Press: Boca Raton, FL, **1991**.
- Turner M.E., Cates M.E., *J. Phys. (Paris)* **1990**, 51, 307.
- Underhill R.S., Ding J., Birss V.I., Liu G., *Macromolecules* **1997**, 30, 8298.
- Van Stam J., Creutz S., De Schryver F.C., Jerome R., *Macromolecules* **2000**, 33, 6388.
- Wall S.N., Aniansson E.A., *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 727.
- Waton G., Michels B., Zana R., *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 212, 593.
- Waton G., Michels B., Zana R., *Macromolecules* **2001**, 34, 907.
- Waton G., Zana R., Relaxation in wormlike micelle solution. In *Surfactant Science Series Giant micelles. Properties and applications*, Zana, R., Kaler, E. W., Eds., CRC Press: Boca Raton, FL, **2007**, Vol. 140, pp 397.

Won Y.Y., Davis H.T., Bates F.S., *Macromolecules* **2003**, 36, 953.

Zana R., Dynamics in micellar solutions of surfactants. In Surfactant Science Series Dynamics of surfactant self-assemblies, Zana, R., Ed., CRC Press: Boca Raton, FL, **2005**, Vol. 125, pp 75.

Zhang J., Xu J., Liu S., *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 11284.

CAPÍTULO 4
Tiempos reológicos de
relajación del sistema
P103/Agua en el régimen de
transición de esferas a
cilindros

En este capítulo se presentan los tiempos de relajación obtenidos mediante experimentos reológicos de relajación de esfuerzos al deformar una muestra y medir la relajación temporal del esfuerzo. Se hace una comparación entre los tiempos (o velocidades) de relajación con los obtenidos por dispersión de luz (en experimentos dinámicos fuera del equilibrio) y se presenta su relación con los tamaños micelares. Se hace también una comparación con el componente de fragmentación de la velocidad de relajación obtenida por fluorescencia en la dinámica en equilibrio.

4.1. Introducción

Los Pluronicos son copolímeros tribloque con poli-óxido de etileno (PEO) como bloques laterales y poli-óxido de propileno (PPO) como bloque central. Cuando son disueltos en un solvente selectivo, estos copolímeros en bloque se pueden auto-agregar formando micelas con el bloque liofóbico situado en el núcleo, rodeado por los bloques liofílicos formando la coraza. La calidad del solvente influencia la naturaleza y cinética de las estructuras auto-agregadas. En soluciones acuosas, estos copolímeros tribloque usualmente forman micelas esféricas por encima de una concentración micelar crítica (*cmc*) o por encima de una temperatura micelar crítica (*T_{mc}*) [Alexandridis *et al.*, 1994]. Dependiendo de la longitud relativa del bloque y de la calidad del solvente del sistema, las micelas pueden llevar a cabo una transición de esferas a cilindros. Se sabe que los Pluronicos forman micelas alargadas en soluciones acuosas a temperaturas elevadas o en presencia de aditivos tales como sales, alcoholes, tensioactivos no-iónicos y compuestos hidrófobos orgánicos [Denkova *et al.*, 2008; Löf *et al.*, 2007; Aswal *et al.*, 2007; Guo *et al.*, 2001]. Por encima de la llamada concentración de traslape, las micelas alargadas pueden interactuar fuertemente en forma análoga a los sistemas poliméricos, haciendo viscoelástica la solución. Los débiles enlaces iónicos entre las moléculas de tensioactivo permiten que las cadenas micelares se rompan y recombinen reversible y continuamente, dando lugar al nombre de "polímeros vivos", las cuales han sido el centro de numerosos estudios teóricos y experimentales [Cates y Candau, 1990; Olmsted, 1999]. Estas soluciones de tensioactivos semi-diluidas se encuentran comúnmente en productos de cuidado personal, además de tener importantes aplicaciones en la industria petrolera [Kim *et al.*, 2010]. La intrigante respuesta reológica de las micelas alargadas compuestas de tensioactivos de bajo peso molecular ha sido

estudiada extensivamente en los pasados 15 años y varias características específicas de estos sistemas han sido reconocidas. Una de las características típicas de las soluciones viscoelásticas de micelas alargadas es su decaimiento puramente mono-exponencial al ser sometidas a un escalón de corte. En tales casos las micelas se asemejan a fluidos Maxwellianos, poseyendo un solo tiempo de relajación [Candau *et al.*, 1989; Rehage y Hoffmann, 1988; Schurtenberger *et al.*, 1989]. Este comportamiento sin embargo, sólo es observado cuando el tiempo de ruptura (τ_{break}) de las micelas alargadas es mucho menor que su tiempo de difusión (τ_{rep}). Por lo tanto, la respuesta reológica de las micelas alargadas es determinada por la magnitud relativa de ambos tiempos [Cates y Candau, 1990; Granek y Cates, 1992]. Adicionalmente, muchos sistemas de micelas alargadas exhiben espesamiento inducido por corte, especialmente en el régimen diluido o cerca de la concentración de traslape [Liu y Pine, 1996; Hu *et al.*, 1993; Gamez-Corrales *et al.*, 1999]. La viscosidad de dichas soluciones se incrementa a una cierta velocidad de corte crítica y frecuentemente después de un tiempo de inducción relativamente largo. El espesamiento al corte ha sido atribuido a agregación inducida por corte de micelas alargadas y esto ha sido visualizado directamente usando Cryo-TEM en el caso de tensioactivos Gemini [Oda *et al.*, 1997]. Otra firma distintiva de las micelas tipo gusano es la ocurrencia de flujo bandeado: la creación de dos bandas, de las cuales una puede estar ordenada mientras la otra esta desordenada [Berret *et al.*, 1997].

Aunque se conoce mucho de la reología de tensioactivos de bajo peso molecular, se han dedicado muchos menos estudios a micelas tipo gusano compuestas de copolímeros de bloque. Waton *et al.* (2004) y Castelletto *et al.* (2007) han investigado la ocurrencia de flujo bandeado y flujo de alineamiento de micelas alargadas compuestas de Pluronic P84 (EO₁₉PO₄₃EO₁₉), respectivamente. El crecimiento de las micelas en ambos casos fue inducido por la adición de grandes concentraciones de NaCl y elevadas temperaturas. Recientemente Parekh *et al.* (2012) investigaron la transición de micelas esféricas a cilíndricas en soluciones acuosas de Pluronic P84 a temperatura ambiente promovida por la adición de ácido salicílico. Denkova *et al.* (2009) investigaron la cinética de micelas alargadas compuestas del copolímero tribloque P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) en presencia de KCl y etanol. Los tiempos de vida de estas micelas son grandes y fuertemente dependientes de la calidad del solvente. En el límite de cero concentración de etanol, el tiempo necesario para que las micelas alcancen el equilibrio se hace demasiado largo, tomando semanas antes de que el crecimiento sea completado [Denkova *et al.*, 2009]. La lenta

cinética de micelas alargadas formadas por copolímeros tribloque complica su comportamiento reológico y presenta un reto real el llevar a cabo mediciones precisas.

En sistemas semi-diluidos de micelas alargadas, para deformaciones lineales de corte con tiempos característicos mucho mayores que la escala de tiempo de rotura micelar y la recombinación, la relajación de esfuerzos en la red micelar se lleva a cabo por reptación y rotura de filamentos micelares. La respuesta macroscópica del material puede ser bien aproximada por el modelo de Maxwell para un líquido con viscosidad de corte η y tiempo de relajación λ [Rehage y Hoffmann, 1991; Kern *et al.*, 1994].

4.2. Marco teórico

En general, cuando un material se somete a deformaciones, pueden aparecer tensiones internas debido a un cambio de posición u orientación de las moléculas en el seno del fluido, aun cuando no se produzca un cambio de estructura, hay tensiones que necesitan un cierto tiempo para desaparecer. Este tiempo, llamado tiempo de relajación, es característico del material y mide el tiempo que requiere un material para adaptarse a la deformación.

Muchas veces se ha encontrado que la respuesta reológica de micelas alargadas obedece el modelo simple de Maxwell. Este modelo describe el comportamiento reológico de un resorte simple conectado a un elemento viscoso representado por el comportamiento de un pistón. El modulo elástico y el viscoso se expresan como sigue:

$$G' = G_0 \frac{\omega^2 \tau_r^2}{(1 + \omega \tau_r)^2}$$

$$G'' = G_0 \frac{\omega \tau_r}{(1 + \omega \tau_r)^2}$$

donde G' es el modulo elástico o de almacenamiento, G'' es el módulo viscoso o de pérdidas, ω es la frecuencia angular, τ_r es el tiempo de relajación y G_0 es el plateau del módulo elástico. Cates explico la aplicabilidad de este modelo simple como resultado de los limitados tiempos de vida de las micelas alargadas debido a su constante rompimiento y recombinación.

Uno de los experimentos de relajación de esfuerzos (que es el usado en esta experimentación) consiste en aplicar una deformación de forma rápida (que pueda considerarse instantánea) como función escalón, y medir la variación del esfuerzo cortante con el tiempo y se obtiene el módulo de relajación $G(t)$, que se define como:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} = G_0 e^{-t/\lambda}$$

o bien

$$\sigma(t) = \gamma G_0 e^{-t/\lambda}$$

donde G_0 representa el modulo elástico extrapolado a $t \rightarrow 0$ (equivalente al módulo de almacenamiento a frecuencia infinita G'_∞) y λ es el tiempo de relajación [Berret, 2004].

4.3. Materiales y métodos

El copolímero tribloque Pluronic P103 fue donado por BASF (lote No. WPAA632B), tiene un peso molecular nominal de 4950 g/mol con formula química $\text{PEO}_{16}\text{PPO}_{61}\text{PEO}_{16}$, el copolímero fue usado como se recibió. Para la preparación de soluciones se utilizó agua bi-distilada y desionizada obtenida de un proceso de ultrafiltración milipore.

Las soluciones de copolímero se prepararon en frascos de vidrio, pesando las cantidades necesarias de agua bi-distilada y el copolímero tribloque Pluronic P103. Una vez preparadas las muestras se colocaron en un agitador mecánico durante 12 horas para homogeneizar, se cubrieron con papel aluminio para evitar el contacto con la luz y se mantuvieron a la temperatura a la que serían posteriormente medidas para promover su estabilización.

Para hacer mediciones reológicas se utilizó un reómetro TA-ARES 22 empleando la geometría tipo Couette de doble pared (el diámetro interior y exterior del cilindro hueco son 29.512 mm y 32 mm, respectivamente, mientras que para el diámetro interior y exterior de la cubeta son 27.941 y 34mm, respectivamente) la cual está fabricada en acero inoxidable. Para evitar evaporación de la muestra durante los experimentos se utilizó una trampa de vapores. El control de la temperatura en el equipo se da por medio de un baño recirculador que opera con etilenglicol. También se utilizó un reómetro Ares G2 con la geometría Couette de doble pared cuyas dimensiones son cubeta 33.997 mm de diámetro interior y 27.729 mm de diámetro exterior

mientras la copa cuenta con 32.078 mm de diámetro exterior y 29.395 mm de diámetro interior. La altura de medición es de 50.557 mm y la geometría está fabricada en titanio.

Una vez preparadas y estabilizadas las soluciones acuosas de copolímero tribloque se llevaron a cabo experimentos oscilatorios, los cuales comprenden barridos de deformación a diferentes temperaturas con el fin de encontrar la zona viscoelástica lineal en cada uno de los casos y posteriormente con este dato proceder a la medición de tiempos de relajación después de una deformación instantánea. Se midió también el tiempo de relajación estructural mediante barridos oscilatorios temporales, es decir, se aplican oscilaciones con amplitud y frecuencia correspondientes a la zona viscoelástica lineal del material para determinar el tiempo que le toma a la muestra evolucionar de un estado de equilibrio a otro al cambiar la temperatura del sistema. A partir de estos datos es posible proceder a la determinación de una curva de viscosidad en función de la temperatura así como la relación entre los módulos elástico y viscoso.

4.4. Resultados y discusión

En esta parte del trabajo se presenta los resultados de mediciones reológicas que comprenden barridos de deformación, experimentos de relajación de esfuerzos y barridos temporales que se llevaron a cabo en el sistema micelar P103/agua a las mismas concentraciones que se estudió por dispersión de luz presentadas en el capítulo anterior, esto es, en la transición del régimen de micelas esféricas al de micelas tipo gusano.

La microestructura de una solución micelar como en otras propiedades se ve reflejada en las propiedades reológicas de una solución micelar. Con el fin de establecer una relación entre la estructura micelar de soluciones de copolímero tribloque y sus propiedades reológicas, teniendo en cuenta que unas y las otras dependen de parámetros tales como la temperatura, concentración y tiempo de relajación al equilibrio, se realizaron diferentes experimentos reológicos que se describen a detalle líneas abajo.

Por medio de experimentos oscilatorios se determinó la región viscoelástica lineal de soluciones acuosas micelares a concentraciones entre 2 y 15% en peso de Pluronic P103, lo que da información sobre el intervalo de deformación a determinada frecuencia donde los experimentos no afectan la microestructura del material permitiendo así determinar parámetros tales como la viscosidad, módulos elástico y viscoso, así como la evolución de estos parámetros

con el tiempo y temperatura. En la Figura 4.1 se presentan barridos de deformación para una solución acuosa al 10 % en peso de P103 a diferentes temperaturas. A bajas temperaturas, la zona viscoelástica lineal se presenta a altas deformaciones mientras que a bajas deformaciones se obtienen datos un poco dispersos (no mostrados) debido al bajo torque obtenido y límites del equipo. A altas temperaturas, la zona viscoelástica lineal se presenta a deformaciones de hasta alrededor de 40 s^{-1} , siendo a 40 y 42°C donde se detectó la transición de zona lineal a no lineal lo que sugiere un cambio de estructura. Este cambio estructural debido a deformación de la muestra, aunado al conocimiento previo de que las micelas crecen longitudinalmente con la temperatura sugiere que hay ruptura de micelas tipo gusano con la deformación, aunque existe también la posibilidad de que debido a la cercanía a la temperatura de enturbiamiento, haya formación no homogénea de agregados de mayor tamaño y ruptura de los mismos por deformación.

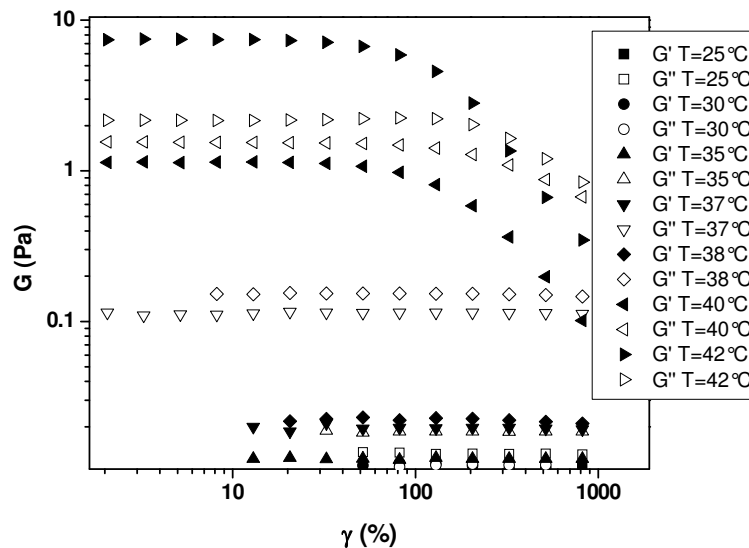


Figura 4.1. Barridos de deformación para una solución acuosa de P103 10% en peso a diferentes temperaturas. Los símbolos rellenos representan el módulo elástico y los símbolos abiertos representan al módulo viscoso.

Por otra parte, conviene examinar no solo a cada uno de los módulos de manera independiente, sino también a la relación entre ellos. Si se analiza la relación $\tan \delta$, la cual se define como $\tan \delta = G''/G'$, y la Figura 4.2, se encuentra que esta relación cambia con la concentración presentando a bajas concentraciones un comportamiento independiente de la

deformación y a 40 y 42 °C, las cuales son las temperaturas donde la solución comienza a tornarse turbia, tan δ presenta dos zonas, una independiente de la deformación y otra dependiente de la misma con una región de transición. Lo anterior indica que al aproximarse la solución al punto de enturbiamiento y por el gran tamaño de los agregados, la microestructura de la solución se torna susceptible a la ruptura por deformación.

Comparando tan δ con la viscosidad compleja tomando en cuenta solo la zona viscoelástica lineal (que es la que se muestra para tratar de estudiar la estructura intacta), se encuentra en la Figura 4.3 que mientras la viscosidad aumenta paulatinamente con la temperatura a diferentes concentraciones, tan δ presenta un máximo a temperaturas intermedias entre 36 y 40 °C que se desplaza de temperaturas mayores a menores conforme la concentración se incrementa. Esto es consistente con la premisa de que el sistema se está aproximando al punto de enturbiamiento en uno de los casos por saturación debido a la alta concentración, y en el otro por cuestión de estructuras de tamaño cercano al límite de estabilidad.

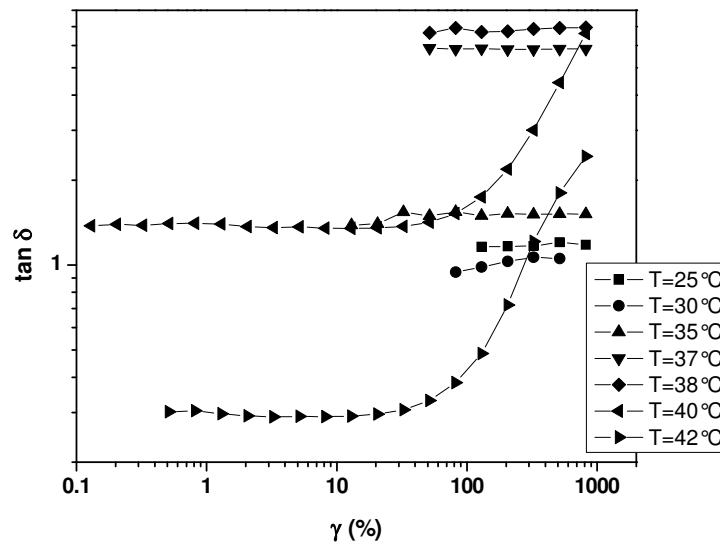


Figura 4.2. *Tan δ obtenida de barridos de deformación en una solución acuosa de P103 10% en peso a diferentes temperaturas.*

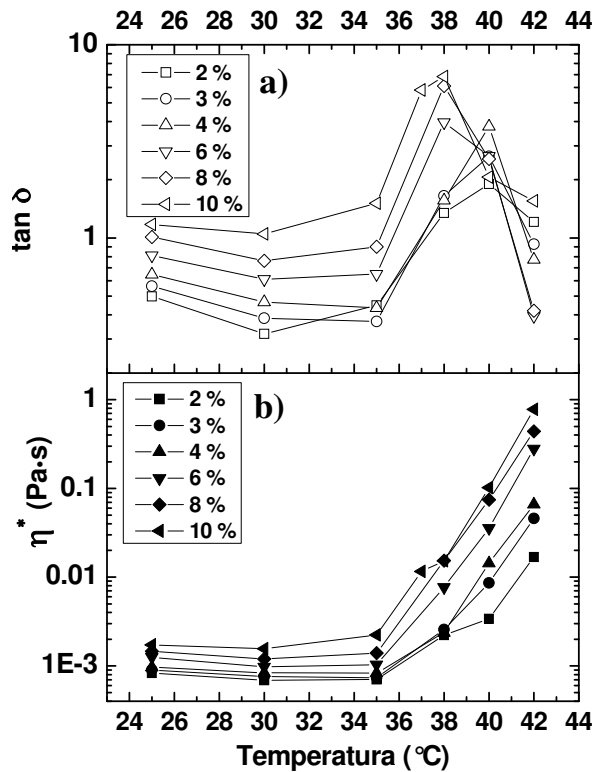


Figura 4.3. Viscosidad compleja (b) y $\tan \delta$ (a) de la región viscoelástica lineal para una solución acuosa de PI03 10% en peso a diferentes temperaturas. Los símbolos rellenos representan el módulo elástico y los símbolos abiertos representan al módulo viscoso.

De acuerdo con lo anterior, hay una región donde la relación de incremento del módulo viscoso con la temperatura supera sustancialmente a la del módulo elástico, la cual precisamente coincide con el intervalo de temperaturas inmediatamente después de la transición de micelas esféricas a alargadas. Enseguida de esta región, se tiene una con características opuestas, es decir, la relación de incremento del módulo elástico con la temperatura es ahora mayor lo cual se debe a la proximidad al límite de enturbiamiento. El punto que separa a estas dos zonas es precisamente el máximo de $\tan \delta$ al trazarla contra temperatura a diferentes concentraciones presentado en la Figura 4.3a. En la Figura 4.4 se muestra la dependencia de los módulos elástico y viscoso en la región viscoelástica lineal de la temperatura. En cada una de las concentraciones mostradas en la figura se nota que para temperaturas por debajo de 33°C, ambos módulos permanecen prácticamente constantes a excepción de 25°C donde son un poco mayores debido a

que las micelas, aunque son esféricas, son de tamaño ligeramente mayor puesto que están hidratadas. Esto corrobora lo encontrado por dispersión de luz mostrado en el capítulo anterior. Conforme aumenta la concentración a temperaturas entre 25 y 33°C, el módulo viscoso se aproxima en valor al módulo elástico llegando incluso a igualarlo a la concentración de 8% y superarlo a la concentración de 10%. Por encima de 33°C se tiene la transición de micelas esféricas a micelas alargadas y es en esta región donde el módulo viscoso aumenta con la temperatura a razón mayor que el módulo elástico lo cual se invierte a temperaturas mayores.

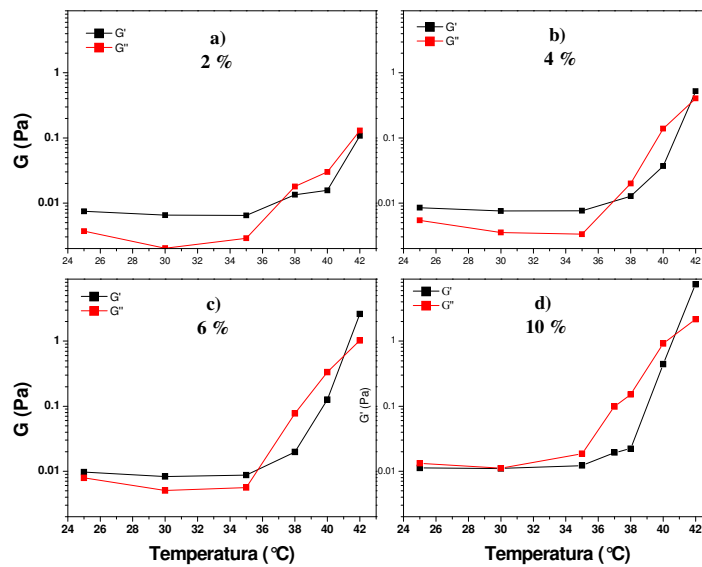


Figura 4.4. Dependencia de los módulos elástico y viscoso con la temperatura para soluciones acuosas de P103 a concentraciones a) 2%, b) 4%, c) 6%, y d) 10% en peso. El valor de los módulos reportado en esta figura es tomado de la zona viscoelástica lineal de barridos de deformación a las correspondientes temperatura y concentración.

La evolución de un estado de equilibrio con una microestructura característica a otro, se puede dar por un cambio en la concentración o cambio en la temperatura del sistema. En esta sección, se determinó dicho cambio manipulando la temperatura es decir, se realizaron experimentos donde a una muestra en equilibrio se induce un cambio de temperatura repentino a manera de escalón y se mide la evolución de la viscosidad compleja mediante un experimento oscilatorio con frecuencia y deformación dentro de la zona viscoelástica lineal del material. Se

midió la evolución de la viscosidad en calentamiento y enfriamiento como se muestra en la Figura 4.5. Se encontró al igual que en el caso de dispersión de luz, que es mucho más rápida la relajación en el caso de enfriamiento que en calentamiento. En la Figura 4.5 se trazaron las curvas de temperatura con las leyendas T_1 a T_2 y T_3 a T_4 para calentamiento de 35 a 40 °C y enfriamiento de 40 a 35 °C, respectivamente; como respuesta a estos estímulos se presenta la evolución de viscosidad con curvas etiquetadas η_1 a η_2 para calentamiento y η_3 a η_4 para enfriamiento. En el calentamiento se detecta la evolución estructural de micelas esféricas a micelas cilíndricas, el cual se determinó en el capítulo anterior que se da mayoritariamente por medio de interacciones fusión-fragmentación, mientras que en el enfriamiento se presenta el cambio de micelas cilíndricas a micelas esféricas.

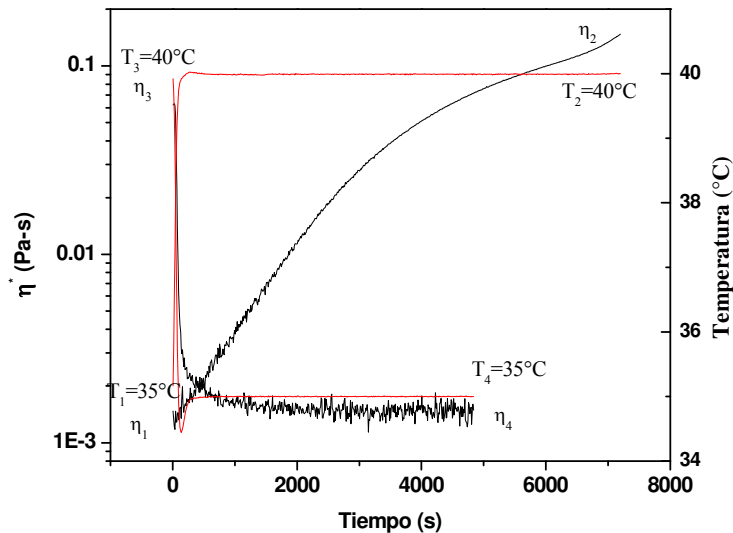


Figura 4.5. Viscosidad compleja obtenida de barridos de tiempo en un experimento oscilatorio al hacer un cambio rápido de temperatura en una solución acuosa de P103 10% en peso en el primer caso de $T_1=35^\circ\text{C}$ a $T_2=40^\circ\text{C}$ y en el segundo caso de $T_3=40^\circ\text{C}$ a $T_4=35^\circ\text{C}$.

Una forma de determinar la capacidad evolutiva y reestructurante de estos materiales es haciendo barridos de temperatura ascendientes y descendientes consecutivos a manera de rampa midiendo entre otras propiedades, la viscosidad del material. En la Figura 4.6 se presenta la viscosidad compleja obtenida al realizar un barrido de temperatura ascendente y un barrido descendiendo la temperatura con tiempos de estabilización lo suficientemente grandes para

lograr estabilización de la estructura en cada punto de la curva; por este motivo, los datos de ambos barridos siguen prácticamente la misma trayectoria, lo cual no sucede cuando no se da el tiempo suficiente para la estabilización estructural, como se muestra en la Figura 4.7. Para determinar el tiempo necesario para la estabilidad estructural, se realizan barridos de tiempo con condiciones de deformación y frecuencia correspondientes a la zona viscoelástica lineal del material y se determina el tiempo necesario para alcanzar estado estacionario de alguna de las variables reológicas eligiendo particularmente a la viscosidad compleja aplicando un cambio en la temperatura.

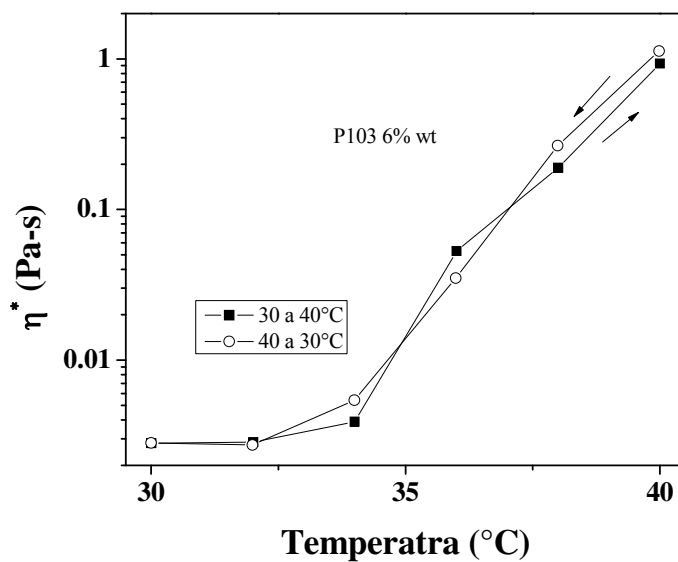


Figura 4.6. Viscosidad compleja obtenida al implementar a) un barridos de temperatura de 40 a 30 °C con intervalos de descenso de dos grados con un tiempo de estabilización estructural de 1700s antes de tomar la lectura y b) un barridos de temperatura de 30 a 40°C con incremento de dos grados con un tiempo de estabilización estructural de 1700s en cada punto en una solución acuosa de P103 6% en peso.

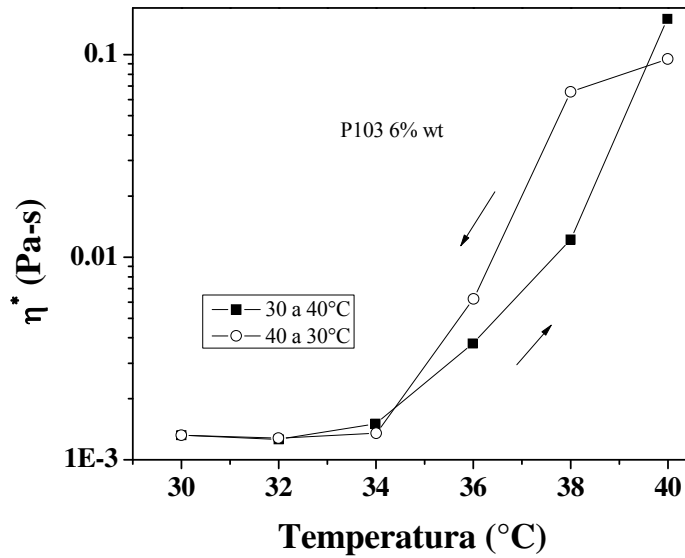


Figura 4.6. Viscosidad compleja obtenida al implementar a) un barrido de temperatura de 40 a 30 °C con intervalos de descenso de dos grados con un tiempo de estabilización estructural de 2000s antes de tomar la lectura y b) un barridos de temperatura de 30 a 40°C con incremento de dos grados con un tiempo de estabilización estructural de 4000s en cada punto en una solución acuosa de P103 6% en peso.

Una forma de medir la relajación estructural de un material mientras éste se encuentra en estado de equilibrio y en reposo es provocar una deformación instantánea dentro de la zona viscoelástica lineal (una pequeña perturbación), y medir la relajación de esfuerzos o el módulo de relajación, es decir, el retorno del sistema a su estado de equilibrio.

En la Figura 4.7 se muestra una curva característica del módulo de relajación obtenido al llevar a cabo un experimento de relajación de esfuerzos usando una solución acuosa micelar a una concentración de 10% en peso del copolímero a 40°C y aplicando una deformación del 20%. Para realizar estos experimentos utilizo el reómetro Ares TA 22 usando geometría couette de doble pared.

La manera en que se realizan los experimentos de relajación de esfuerzos se presenta en la Figura 4.8, la cual muestra la variable controlada (en este caso deformación) y la variable de respuesta (esfuerzo) al efectuar la prueba.

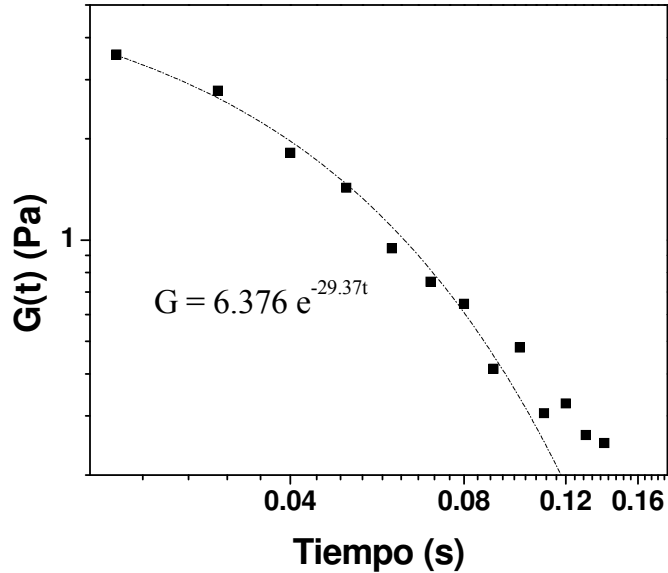


Figura 4.7. Módulo de relajación al aplicar una deformación instantánea del 20% a una solución acuosa de P103 10% en peso a una temperatura de 40°C.

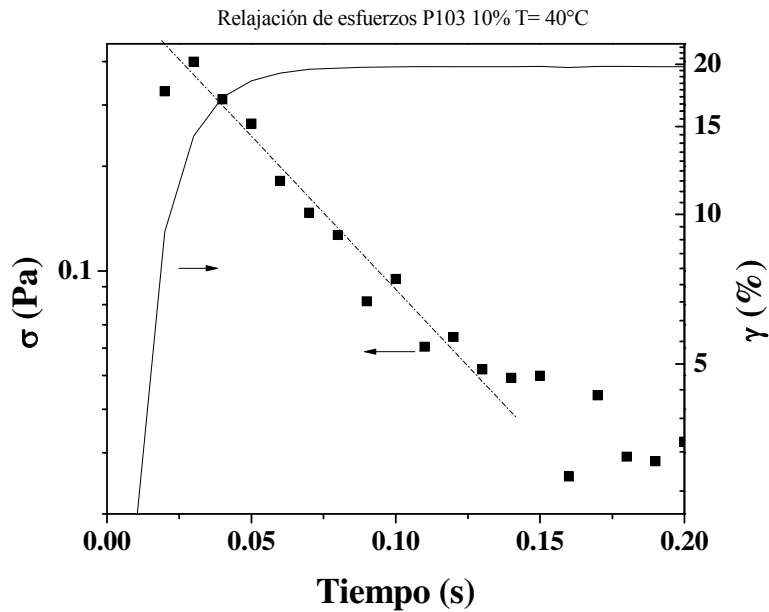


Figura 4.8. Relajación de esfuerzos al aplicar una deformación instantánea del 20% a una solución acuosa de P103 10% en peso a una temperatura de 40°C. La línea continua representa la deformación y se lee en el eje derecho y los símbolos (■) el esfuerzo y se lee en el eje izquierdo, mientras la línea punteada indica solo la tendencia del esfuerzo.

En el experimento descrito por la Figura 4.8 se aplica una deformación del 20% al inicio del experimento y se monitorea el esfuerzo, el cual aumenta instantáneamente al aplicar la deformación y posteriormente decae al relajarse la muestra a un estado de equilibrio. El experimento se llevó a cabo a una temperatura de 40 °C y con una solución acuosa a una concentración del 10 % en peso.

Se hicieron experimentos de relajación de esfuerzos a diferentes temperaturas para determinar el efecto de esta última en el tiempo de relajación estructural obteniéndose el tipo de comportamiento mostrado en la Figura 4.9, en el cual a soluciones acuosas al 10 % en peso de P103 a diferentes temperaturas, se les determino el tiempo de relajación al ser deformadas en intervalos de deformación entre 5 y 800 % dependiendo de las condiciones físicas de la muestra a determinada temperatura. Los tiempos de relajación obtenidos se analizaron estadísticamente y se presenta gráficamente el promedio desviación estándar en cada dato. Los tiempos de relajación presentaron dependencia de la temperatura incrementándose un poco de 24 a 30 °C para luego disminuir hasta presentar un mínimo alrededor de 37 °C y posteriormente incrementarse a temperaturas mayores siguiendo una tendencia aproximadamente exponencial.

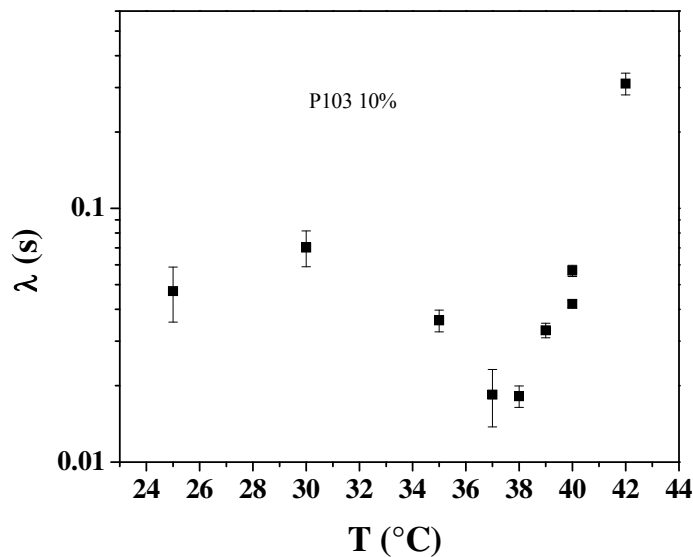


Figura 4.9. Dependencia del tiempo de relajación λ (■) en la temperatura para una solución 10% en peso de P103 en agua.

Con el objetivo de comparar los tiempos de relajación obtenidos mediante los experimentos de relajación de esfuerzos y los tiempos de relajación obtenidos en mediciones de dinámica micelar, se realizaron mediciones por medio de espectroscopia de fluorescencia (presentados en el capítulo siguiente), los cuales consisten en el mezclado de micelas cargadas con una sustancia (prueba) hidrofóbica y fluorescente en su interior y micelas vacías que al mezclarse unas con las otras se lleva a cabo un intercambio de la sustancia fluorescente, la cual es monitoreado por esta técnica. En la Figura 4.10 se presenta la comparación de las velocidades de relajación promedio obtenidas por ambas técnicas para soluciones acuosas al 8% de P103 a diferentes temperaturas. En Figura se leen las velocidades de relajación obtenidas por reometría y las velocidades obtenidas por fluorescencia.

La diferencia entre los comportamientos de ambas velocidades es muy notoria, lo cual se debe a que por reometría, el espectro de relajación involucra la ruptura de cadenas o agregados y reptación que en conjunto forman al tiempo de relajación, mientras que por fluorescencia, la velocidad de relajación está formada por dos componentes, uno de ellos es un proceso de primer orden que involucra fragmentación crecimiento y el otro un proceso de segundo orden que involucra fusión fragmentación en equilibrio. Para efectos de comparación, se toma solamente un componente de la velocidad de relajación por fluorescencia que es el de fragmentación para compararlo con la mezcla de los componentes de relajación por reometría, en los cuales resulta imposible separar rompimiento-reptación. Como se vio en el capítulo anterior, se sabe que la forma y tamaño de las micelas cambia con la temperatura, pasando de micelas esféricas a cilíndricas en este intervalo de temperaturas, lo cual conlleva a que las interacciones micelares sean distintas conforme se modifica la temperatura. En el caso de las velocidades de relajación medidas por fluorescencia, la perturbación al sistema es un gradiente de concentración donde el intercambio de la prueba se da por la contribución de dos mecanismos posibles, uno consiste en la colisión de dos micelas de tamaño normal, una cargada con la prueba y la otra vacía; acto seguido por el intercambio de la prueba en una micela de tamaño mayor y corto tiempo de vida y el subsecuente rompimiento a dos micelas de tamaño normal con la misma cantidad de prueba. El otro proceso consta del rompimiento de una micela cargada con la prueba a dos micelas de tamaño inferior donde cada una se lleva parte de la prueba seguido por el crecimiento a micelas de tamaño normal por la inserción de monómero libre o proveniente de micelas vacías.

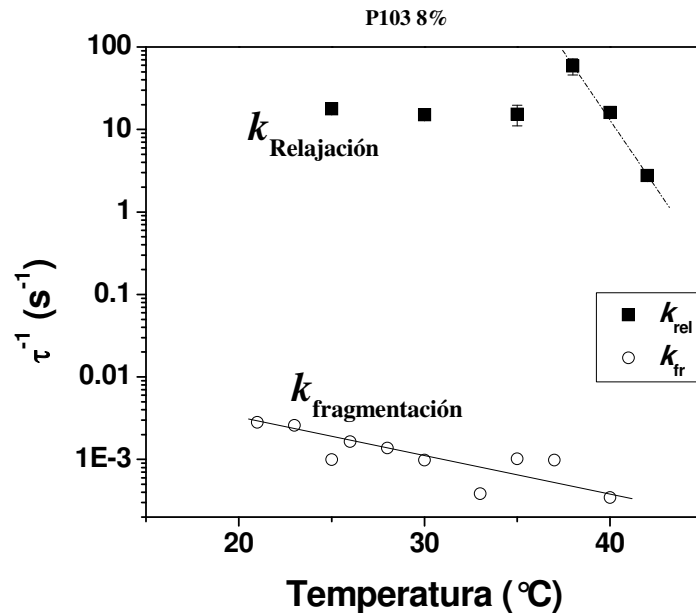


Figura 4.10. Velocidad de relajación de esfuerzos promedio al aplicar diferentes deformaciones instantáneas a una solución acuosa de P103 8% en peso a diferentes temperaturas obtenida por reometría y constante de velocidad fragmentación medida por fluorescencia al mezclar 5 ml de una solución micelar de P103 al 8% en peso con 1 ml de una solución al 2% en peso de P103, cuyas micelas están cargadas con PyC18 (una sustancia hidrofóbica fluorescente) a diferentes temperaturas.

Como se mencionó anteriormente, los tiempos de relajación obtenidos mediante reometría siguen una tendencia lineal al ser graficados en escala logarítmica para temperaturas por encima de $37^{\circ}C$ como se aprecia en las Figuras 4.9 y 4.10. Así que se decidió graficarlos en una figura tipo Arrhenius y se comprobó que efectivamente los tiempos de relajación a temperaturas por encima de $37^{\circ}C$ presentan una tendencia tipo Arrhenius (Figura 4.11). En la Figura 4.11 se presentan los tiempos de relajación para una solución acuosa de P103 a una concentración de 10% en peso del copolímero medidos a diferentes temperaturas y a diferentes deformaciones para las cuales el tiempo de relajación no es estadísticamente diferente.

Se hicieron experimentos de relajación de esfuerzos a concentraciones de 2 a 10% en peso de copolímero para cubrir el intervalo de concentraciones en el que se llevó a cabo el estudio por medio de dispersión de luz y donde se encontró la transición de micelas esféricas a micelas cilíndricas.

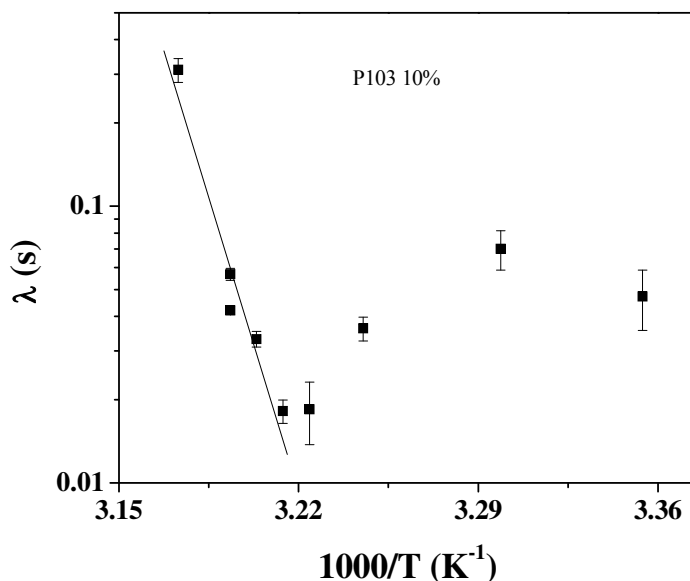


Figura 4.11. Grafica Arrhenius del tiempo de relajación después de una deformación instantánea para una solución acuosa de P103 al 10% en peso.

En la Figura 4.12 se muestran los tiempos de relajación en función de la temperatura para las diferentes concentraciones de copolímero estudiadas, también se indica en la figura la zona donde se tienen agregados micelares esféricos y donde se tienen micelas cilíndricas, así como una zona intermedia donde se da la transición la cual al parecer depende un poco de la concentración del copolímero. Esta delimitación se hizo con base en los resultados obtenidos por dispersión de luz (presentados en el capítulo anterior).

En la Figura 4.13 se hace una comparación entre los tiempos de relajación obtenidos por reometría para las diferentes concentraciones de copolímero y el radio hidrodinámico obtenido por mediciones de dispersión de luz a una solución acuosa al 3% en peso de P103 en función de la temperatura. Al incrementar la temperatura, las micelas van perdiendo el contenido de agua de su interior en el régimen de micelas esféricas conforme se lleva a cabo el cambio de esferas a cilindros, y cuando están deshidratadas, comienzan a crecer conforme se aumenta más la temperatura. Entonces en el valor mínimo de los tiempos de relajación obtenidos mostrados en las figuras donde se analiza como función de la temperatura, el sistema se relaja más rápido, la dinámica micelar es rápida y en este punto las micelas no son ni muy largas para que esto les impida su rápido desplazamiento y recombinación, y donde pueda ya haber efectos

intermicelares mas marcados, ni tan pequeñas como las micelas esféricas además del hecho que se encuentran a una mayor temperatura por lo que el sistema cuenta con más energía y la dinámica debe ser más rápida.

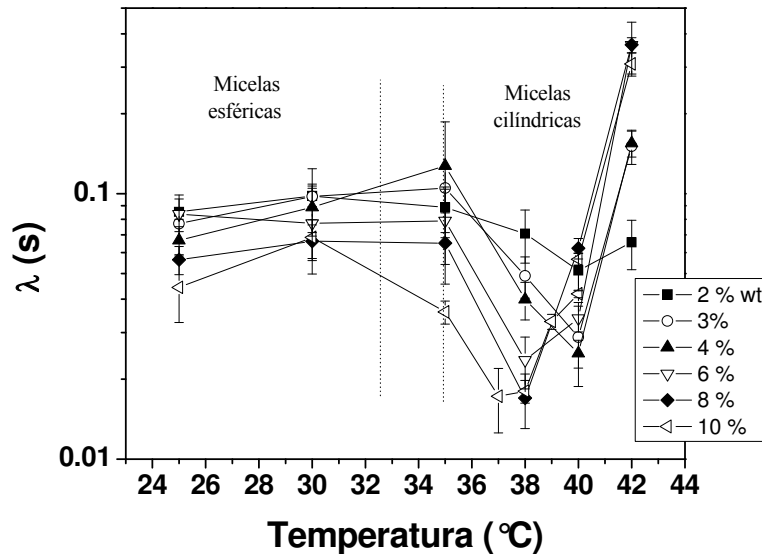


Figura 4.12. Tiempos de relajación obtenidos al aplicar una deformación instantánea a soluciones acuosas de P103 a diferentes concentraciones como función de la temperatura de medición.

En la Figura 4.14 observamos que la dependencia tipo Arrhenius de los tiempos de relajación se da en el régimen de micelas alargadas que al parecer comienza cuando la longitud de las mismas alcanza un cierto valor mínimo y depende de la concentración de copolímero. En la figura se presenta también el valor promedio de la energía de activación y del coeficiente pre-exponencial para la zona de altas temperaturas, la cual es el intervalo en donde se encontró la dependencia tipo Arrhenius.

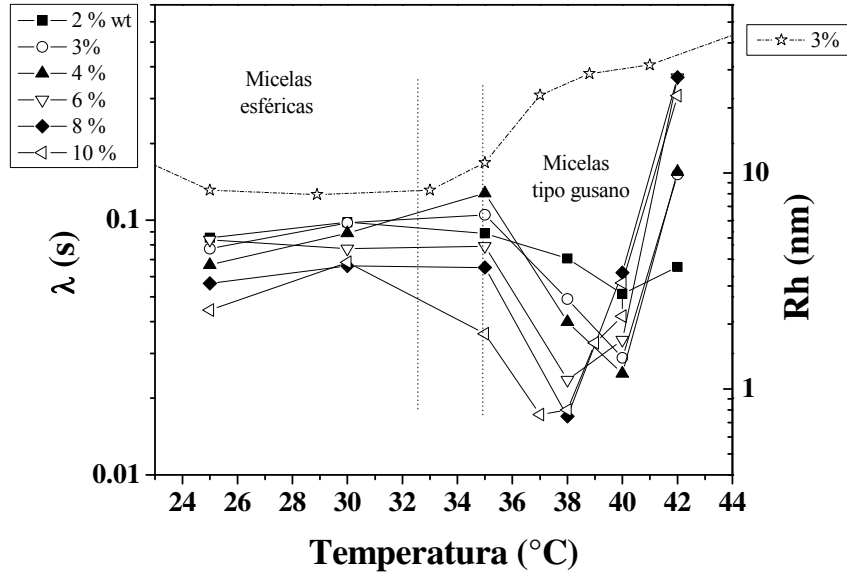


Figura 4.13. *Tiempos de relajación al aplicar una deformación instantánea a soluciones acuosas de P103 a diferentes concentraciones en función de la temperatura (eje izquierdo) obtenidos por reometría. Radio hidrodinámico para una solución 3 % en peso de P103 en agua en función de la temperatura medido mediante dispersión de luz dinámica (DLS) a un ángulo de 90° (eje derecho).*

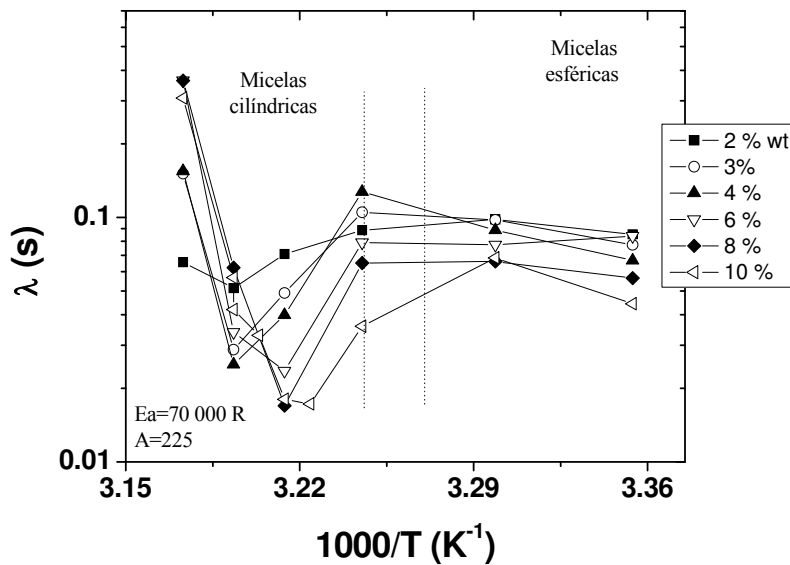


Figura 4.14. *Grafica Arrhenius del tiempo de relajación después de una deformación instantánea para soluciones acuosas de P103 a diferentes concentraciones.*

En la Figura 4.15 se muestran los tiempos de relajación em función de la concentración de copolímero a 30, 38 y 42°C. Aquí es evidente que a 30 °C se tiene prácticamente el mismo tiempo de relajación para todas las concentraciones. A esta temperatura se tienen micelas esféricas según los resultados de dispersión de luz y de acuerdo a esta figura parece ser que para todas las concentraciones estudiadas las micelas son esféricas o al menos se comportan de manera similar. Al incrementar la temperatura a 38°C se observa que cerca de donde se presentan los valores mínimos de los tiempos de relajación y la tendencia mostrada en la figura lo confirma, pero también muestra que es más marcado el decremento en los tiempos de relajación a altas concentraciones. La dependencia de los tiempos de relajación a 42 °C aumenta al incrementar la concentración de copolímero, caso contrario al comportamiento obtenido a 38 °C. De acuerdo a esta figura, la diferencia en los tiempos de relajación es más marcada a altas concentraciones del copolímero.

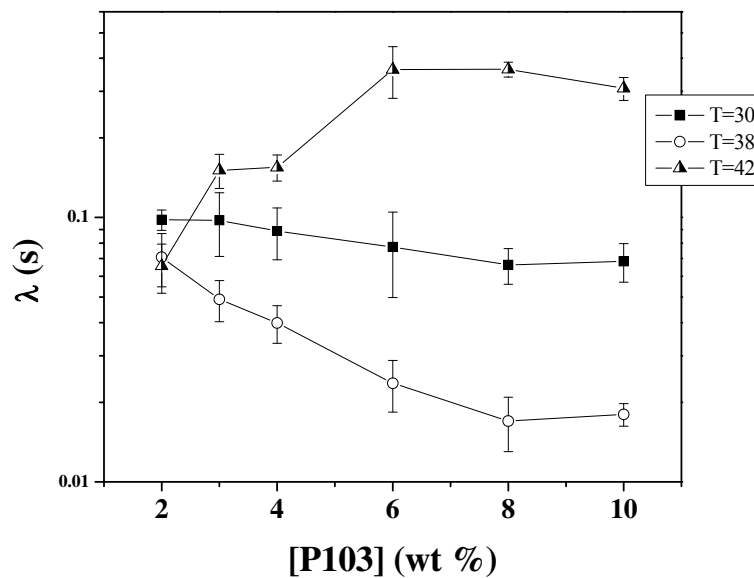


Figura 4.15. *Tiempos de relajación obtenidos al aplicar una deformación instantánea soluciones acuosas de P103 a temperaturas de 30, 38 y 42°C en función de la concentración de copolímero.*

4.5. Conclusiones

La relajación de esfuerzos presentó comportamiento Maxwelliano. Los tiempos de relajación dependen de la temperatura con comportamientos característicos en los regímenes de

micelas esféricas y micelas alargadas, respectivamente. A diferentes concentraciones, la dependencia de la temperatura de los tiempos de relajación conservo la misma forma aunque es más marcada esta dependencia a concentraciones altas. En el régimen de micelas alargadas los tiempos de relajación obedecen una dependencia tipo Arrhenius a partir de cierta temperatura, la cual es dependiente de la concentración de copolímero.

4.5. Bibliografía

- Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A. *Macromolecules* **1994**, 27, 2414.
- Aswal V.K., Wagh A. G., Kammel M., *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, 19, 116101.
- Berret J.F., *Condensed Matter* **2004** report 0406681
- Berret J.F., Porte G., Decruppe J.P. *Phys.Rev. E*, **1997**, 55, 1668.
- Candau S.J., Hirsch E., Zana R., Delsanti M. *Langmuir* **1989**, 5, 1225.
- Castelletto V., Parras P., Hamley I.W., Bäverbäck P., Pedersen J.S., Panine P. *Langmuir*, **2007**, 23, 6896.
- Cates M.E., Candau S.J. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, 2, 6869.
- Denkova A.G., Mendes E., Coppens M.O., *J. Phys. Chem B*. **2009**, 113, 989.
- Denkova A.G., Mendes E., Coppens M.O. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 793.
- Gamez-Corrales R., Berret J.F., Walker L.M., Oberdisse J., *Langmuir* **1999**, 15, 6755.
- Granek R., Cates M.E., *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 4758.
- Guo L., Colby R.H., Lin M.Y., Dado G.P. *J. Rheol.* **2001**, 45, 1223.
- Hu Y., Wang S.Q., Jamieson A.M. *J. Rheol.* **1993**, 37, 531.
- Kern F., Lequeux F., Zana R., Candau S.J., *Langmuir* **1994**, 10, 1714.
- Kim N., Pipe C., Ahn K., Lee S., McKinley G., *Korea-Australia Rheology Journal* **2010**, 22, 1, 31.
- Liu C., Pine D.J. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 2121.
- Löf D., Schillen K., Torres M.F., Müller A.J., *Langmuir* **2007**, 23, 11000.
- Oda R., Panizza P., Schmutz M., Lequeux F., *Langmuir* **1997**, 13, 6407.
- Olmsted P., *Current opinion in colloid and interface science*, 4(2):95–100, April **1999**.

Parekh P., Ganguly R., Aswalc V. K., Bahadur P., *Soft Matter* **2012**, 8, 5864.

Rehage H., Hoffmann H., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4712.

Rehage H., Hoffmann H., *Molecular Physics* **1991**, 74, 933-973.

Schurtenberger P., Scartazzini R., Luisi P.L., *Rheol. Acta* **1989**, 28, 372.

Waton G., Michels B., Steyer A., Schosseler F., *Macromolecules* **2004**, 37, 2313.

CAPÍTULO 5
Dinámica micelar en
equilibrio de copolímeros
tribloque soluciones acuosas
(P103, P84, L64, F108)

En este capítulo se estudia la dinámica en equilibrio de soluciones acuosas micelares de los copolímeros tribloque P103, P84, L64 y F108. Se utilizó una sustancia hidrofóbica fluorescente cuyo intercambio entre micelas en equilibrio se siguió por fluorescencia. Para llevar a cabo los experimentos se mezclan micelas cargadas con la prueba fluorescente con micelas vacías a la misma temperatura. Se analizan y corroboran los diferentes mecanismos de intercambio de prueba posibles y se determinan los mecanismos dominantes. Se hace una comparación las velocidades de reestructuración micelar en función de los tamaños micelares (o tamaños de cadena de copolímero) así como de la variación de un tipo de bloque constituyentes del copolímero.

5.1. Introducción

Cuando se disuelven copolímeros de bloque anfifílicos en soluciones acuosas forman agregados micelares con el bloque hidrofóbico en el núcleo y la parte hidrófila en la corona [Hamley, 2005; Alexandridis y Lindmann, 2000]. A diferencia de tensioactivos de bajo peso molecular, que son dinámicamente activos, los copolímeros de bloques presentan una cinética de lenta a congelada [Nicolai *et al.*, 2010; Lund *et al.*, 2006; Won *et al.*, 2003; Johnson y Prud'homme, 2003]. Particularmente cuando la tensión superficial entre los bloques es alta, pueden ser atrapados en estados metaestables sin alcanzar su equilibrio termodinámico [Nicolai *et al.*, 2010; Lund *et al.*, 2006; Won *et al.*, 2003; Johnson y Prud'homme, 2003]. La cinética en micelas de tensioactivo está dominada por dos mecanismos [Aniansson y Wall, 1974; Aniansson *et al.*, 1976; Wall y Aniansson, 1980; Kahlweit, 1982; Lessner *et al.*, 1981]: el primero, descrito por Aniansson y Wall (AW), implica interacciones unímero/micela a través de inserción-expulsión de unímeros [Aniansson y Wall, 1974; Aniansson *et al.*, 1976; Wall y Aniansson, 1980; Kahlweit, 1982]; mientras que el segundo consiste de interacciones micela-micela a través de fusión y fragmentación [Waton *et al.*, 2000; Rharbi *et al.*, 2000; Rharbi *et al.*, 1999; Rharbi *et al.*, 2003]. Sin embargo, la dinámica en micelas de copolímero de bloque difiere de la cinética de tensioactivos debido a la correlación de cadenas en el núcleo y la fuerte repulsión estérica de la coraza [Lund *et al.*, 2006].

Halperin y Alexander predijeron que inserción-expulsión es el proceso dinámico principal en copolímeros di-bloque (figura 5.1, camino d) [Halperin y Alexander, 1989]. Mientras que Dormidontova (1999) argumentó que la fusión y la fragmentación (figura 5.1, rutas

B y C) son favorables en la etapa inicial de formación de micelas mientras inserción – expulsión de unímero es el proceso principal en equilibrio. Experimentos de cinética en equilibrio que implican la aleatorización de copolímeros di-bloque entre micelas muestran que inserción-expulsión es la ruta principal para el intercambio de cadenas [Lund *et al.*, 2006]. Fusión y fragmentación de micelas de copolímero de bloque se observaron en experimentos que implicaban transición morfológica del tipo micelas esféricas a cilíndricas [Burke y Eisenberg, 2001; Denkova *et al.*, 2009; Landazuri *et al.*, 2012]. Sin embargo, para nuestro conocimiento, no existen informes sobre la fusión y fragmentación en el equilibrio en copolímeros de bloque [Rharbi, 2012].

Se ha demostrado anteriormente que estos mecanismos colectivos pueden ser monitoreados mediante el intercambio de pruebas fluorescentes hidrofóbicas entre las micelas [Makhloufi *et al.*, 1989, Rharbi *et al.*, 2000; Rharbi *et al.*, 1999; Rharbi *et al.*, 2003]. El intercambio de solutos entre micelas usa las mismas vías con el intercambio de cadenas de copolímero (figura 5.1) [Rharbi, 2012]. La transferencia de una molécula prueba (P) de una micela llena a una vacía se da a través de tres rutas principales (figura 5.1): a) una prueba sale de la micela llena a la fase acuosa y luego entra en una vacía, b) las micelas llenas se fragmentan en dos micelas cada una conservando una prueba seguido por el crecimiento de los fragmentos a través de la inserción de cadenas de copolímero o fusión con una micela vacía y c) las micelas completas pueden fusionarse con micelas de vacías para formar micelas grandes las cuales se rompen dando origen a dos micelas de tamaño normal que contienen una prueba cada una [Rharbi, 2012]. La salida-entrada y la fragmentación-crecimiento son procesos de primer orden, que deberían conducir a una constante de velocidad de intercambio k_{salida} y k_{frag} , respectivamente. La fusión-fragmentación es un proceso bimodal, lo que conduce a una cinética de segundo orden. En el caso en que la concentración de micelas vacías es mucho más grande que el caso de las llenas, la fusión-fragmentación da una cinética de pseudo primer orden con una velocidad $k_{\text{fus}} \cdot [\text{micelas}]$. La velocidad de intercambio puede ser escrita como $k_{\text{observada}} = k_{\text{salida}} + k_{\text{frag}} + k_{\text{fus}} [\text{micelas}]$.

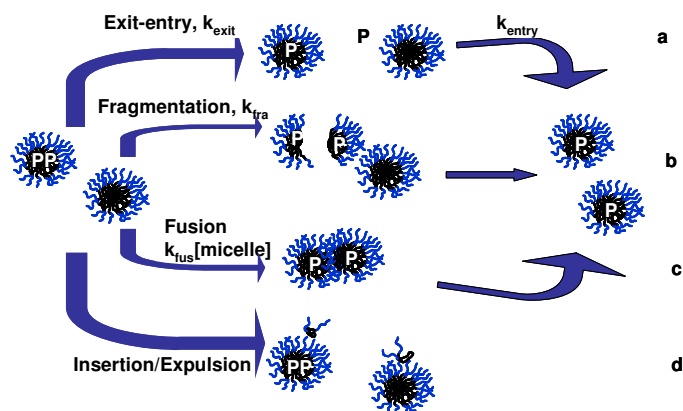


Figura 5.1. Los distintos procesos de intercambio de cadenas de copolímero y pruebas (P) entre micelas: a) de salida – entrada de la prueba, b) fragmentación – crecimiento, c) fusión –fragmentación y d) inserción – expulsión de cadena individual.

En este trabajo, monitoreamos la dinámica de fusión y fragmentación en equilibrio en copolímeros tribloque de poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno) con pesos moleculares relativamente grandes ($PEO_{132}PPO_{50}PEO_{132}$), ($PEO_{17}PPO_{60}PEO_{17}$), ($PEO_{19}PPO_{43}PEO_{19}$), ($PEO_{13}PPO_{03}PEO_{13}$). Usamos una técnica fluorescente que se descubrió hace algunos años por Rharbi y colaboradores, que explota la asignación al azar de los derivados de pireno hidrófobos (PyC_{18}) entre micelas como una herramienta para investigar la fusión y fragmentación [Rharbi *et al.*, 2000; Rharbi *et al.*, 1999; Rharbi *et al.*, 2003]. Se demuestra que la fusión–fragmentación y fragmentación–crecimiento tiene lugar en las micelas del copolímero tribloque P103 con velocidades muy lentas.

5.2. Materiales y métodos

El copolímero tribloque Pluronic P103 fue donado por BASF (lote No. WPAA632B) el cual tiene un peso molecular nominal de 4950 g/mol con fórmula química $PEO_{16}PPO_{61}PEO_{16}$, el copolímero fue usado como se recibió, es decir, sin una purificación adicional. Los copolímeros tribloque P84 de Polioles, con peso molecular de 4200 g/mol y fórmula química $PEO_{19}PPO_{43}PEO_{19}$, L64 con peso molecular de 2900 g/mol con fórmula $PEO_{13}PPO_{03}PEO_{13}$ y F108 con peso molecular de 14600 g/mol $PEO_{132}PPO_{50}PEO_{132}$, se usaron también como se recibieron.

Para la preparación de soluciones se utilizó agua bi-destilada y desionizada obtenida de un proceso de ultrafiltración milipore. Las soluciones de copolímero se prepararon en frascos de

vidrio, pesando las cantidades necesarias de agua bi-destilada y el copolímero tribloque Pluronic. Una vez preparadas las muestras se colocaron en un agitador mecánico durante 12 horas para homogeneizar, se cubrieron con papel aluminio para evitar el contacto con la luz y se mantuvieron a la temperatura a la que serían posteriormente medidas para promover su estabilización.

La prueba 1-pirenil-octadecanone $C_{34}H_{44}O$ (PyC₁₈) se preparó a través de una acilación de Friedel-Crafts de pireno con cloruro de estearoilo en dicloroetano y en presencia de cloruro de aluminio (AlCl₃) [Olah, 1963]. El PyC₁₈ fue solubilizado en micelas de copolímero tribloque mezclando una solución acuosa del copolímero (20 g/L), con trazas de PyC₁₈ a una temperatura de 85°C o mayor, de manera que esta supere el punto de enturbiamiento de la solución de copolímero y la fluidez de PyC₁₈. Las soluciones se agitaron fuertemente durante 10 minutos con un Vortex Genie 2 modelo G 650 agitador mecánico a su máxima frecuencia (> 10 Hz). Las soluciones se centrifugan a 5000 rpm durante 15 minutos a temperaturas por encima de la *t_{mc}* para eliminar la prueba no disuelta. Las mediciones de fluorescencia se llevaron a cabo con un espectrómetro Fluorolog III (2-2) de Jobin Yvon en el modo S / R.

Experimentos cinéticos. Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo mezclando una solución de P103 (20 g / L) que contiene PyC₁₈ con una solución de P103 libre de prueba (a diferentes concentraciones) en una celda de 2 mm de espesor. La relación de P103 que contiene PyC₁₈ a la solución de P103 libre de prueba fue 1/20. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperaturas entre 25 °C y 33 °C. La longitud de onda de excitación fue 344 nm y la emisión se monitoreo cada 30 s a $\lambda_{em} = 480$ nm para el excimer y $\lambda_{em} = 375.5$ nm para el monómero.

5.3. Resultados y discusión

El P103 en agua forma micelas esféricas entre 25 °C y 33 °C con un radio hidrodinámico constante $R_h = 8$ nm. Por encima de 33°C y debajo del punto de enturbiamiento (aproximadamente 42 °C) P103 en solución acuosa forma micelas alargadas a concentraciones por debajo de 20% en peso y por encima de la concentración micelar crítica. El comportamiento micelar en este régimen fue investigado utilizando la formación de excimer de pireno resuelta en tiempo. El comportamiento de decaimiento de fluorescencia fue totalmente coherente con un modelo de distribución de Poisson para todos los valores de $\langle n \rangle$ investigados aquí. El $k_Q = 7.5$

10^6 s^{-1} , es similar al reportado en otro plurónicos, el P104. Los valores de $\langle n \rangle$ aumentan linealmente con el aumento de $[\text{py}]$, lo que sugiere un N_{agg} constante. $N_{\text{agg}} \approx 50$ a 25° C , el cual es similar al estimado a partir de experimentos de dispersión de neutrones cuyo valor es 59 [Kadam *et al.*, 2011]. Cuando soluciones micelares de copolímero tribloque son calentadas por encima de la temperatura de enturbiamiento y enfriadas a temperatura dentro del intervalo donde se forman micelas, las micelas disuelven al PyC_{18} de manera azarosa.

Tanto el P84 como el L64 en solución acuosa forman micelas esféricas por encima de una *cmc* particular de cada uno y si se varía la temperatura se logra la transición de micelas esféricas a micelas alargadas como se vio en el capítulo 3. El F108 por su parte forma micelas esféricas o micelas cilíndricas a determinadas condiciones [Kostko, 2009].

Intercambio dinámico. Las moléculas de prueba fluorescentes PyC_{18} (figura 5.2) se pueden distribuir al azar a manera Poisson entre las micelas de copolímero. Los espectros de fluorescencia de micelas de copolímero que contienen más de una molécula de PyC_{18} exhiben una amplia banda de emisión de excimer con un pico a 480 nm, y la banda de fluorescencia del monómero a 375.5 – 400 nm (figura 5.3). Al diluir esta solución con copolímero libre de PyC_{18} , el espectro evoluciona y muestra una mayor emisión de monómero y no discernible banda de excimer. La relación de intensidad de excimer ($\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$, I_{E}) a intensidad de monómero ($\lambda_{\text{em}} = 375 \text{ nm}$, I_{M}) ($I_{\text{E}} / I_{\text{M}}$) aumenta linealmente con el aumento del número promedio de la prueba por micela $\langle n \rangle$, lo que infiere que PyC_{18} se somete a una distribución de Poisson aleatoria entre las micelas de copolímero [Infelta y Gratzel, 1979].

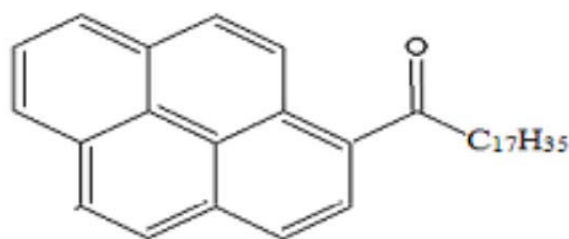


Figura 5.2. Estructura molecular de la prueba PyC_{18} .

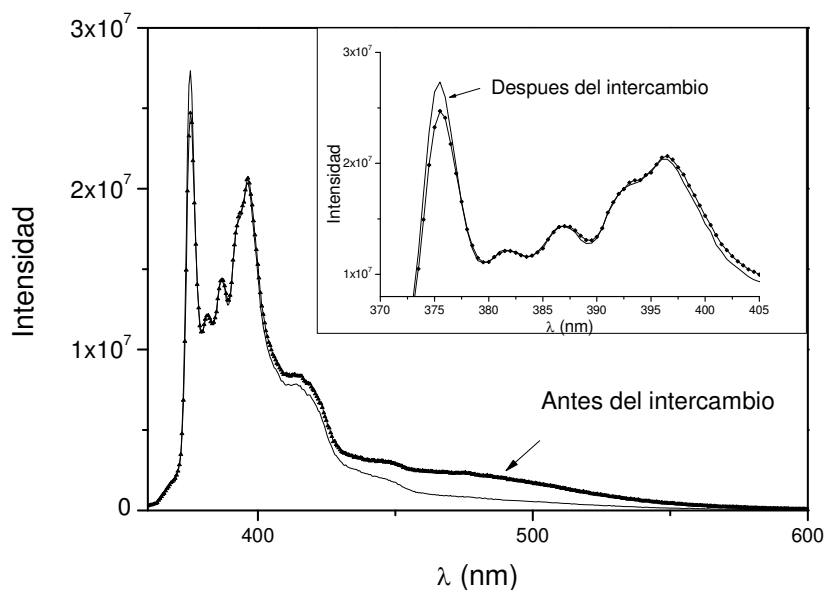


Figura 5.2. Espectros de emisión ($\lambda_{ex} = 344 \text{ nm}$) de PyC_{18} en solución acuosa de micelas de P103. El espectro con la etiqueta "antes del intercambio" se refiere a una solución de P103 20 g / L que contenía PyC_{18} . El espectro "Después del intercambio" se refiere a la solución obtenida por mezcla de 0.05 ml de las micelas cargadas con 1 ml de micelas de P103 20 g/L vacías. Inserto. Aplicación de la primera parte de los espectros de ambos experimentos.

La cinética de intercambio se lleva a cabo en una situación de bajo $\langle n \rangle$ ($\langle n \rangle < 0.5$) con el fin de lograr una dependencia lineal de I_E y de I_M y la fracción de micelas llevando dos pruebas ($P(t)$) $I_E \propto P(t)$ e $I_M \propto P(t)$ [Hilczer *et al.*, 2001]. Al diluir P103 conteniendo PyC_{18} con micelas libres de PyC_{18} , I_E disminuye mientras I_M aumenta, lo que reflejan la aleatorización cinética de pruebas entre las micelas (Figuras 5.2 y 5.3). Lo mismo sucede con las bandas de emisión de monómero y excímero en P84, L64 y F108.

Los decaimientos I_E e I_M presentan una desviación pequeña pero notable de la exponencial simple (Figura 5.3b). El tiempo de relajación (τ) de mono exponencial es similar al valor medio $\langle \tau \rangle$ calculado a partir del ajuste de dos exponenciales. Cuando la cinética se repite a concentración de copolímero diferente se observa una fuerte dependencia de la velocidad de intercambio $k_{obs} = 1/\tau$ de la concentración de micelas vacías. La k_{obs} exhibe una dependencia lineal de la concentración de micela $k_{obs} = k_1 + k_2 [\text{micelas}]$, con $[\text{micelas}] = ([\text{P103}] - cmc)/N_{agg}$.

Este comportamiento sugiere la existencia de un proceso de primer orden con una velocidad k_1 independiente de las micelas vacías y un proceso de segundo orden con una dependencia lineal de k_{obs} en [micelas].

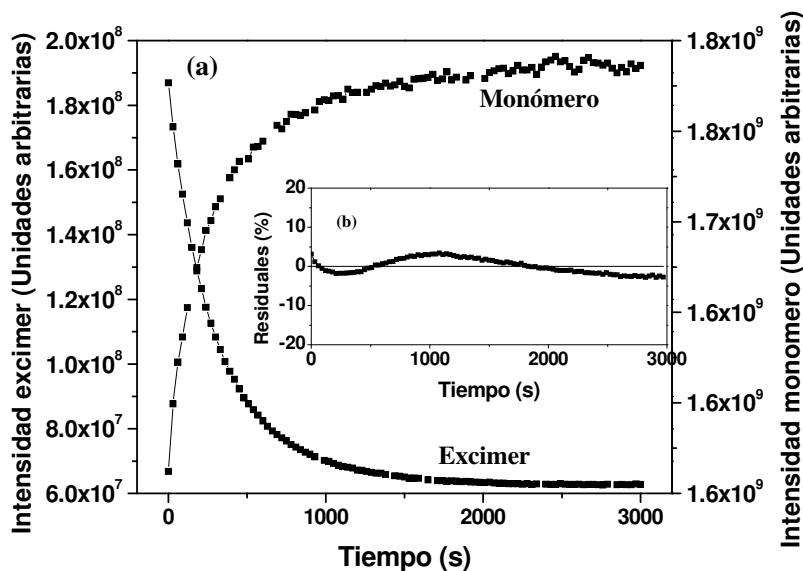


Figura 5.3. Experimento de exploración temporal monitoreando la disminución de la emisión de excímer ($\lambda_{em} = 480 \text{ nm}$) y el incremento de la emisión de monómero ($\lambda_{em} = 375.5 \text{ nm}$) después de mezclar 1 ml de una solución de P103 (20 g / L) con 0,05 ml de solución de P103 (20 g / L) que contiene PyC₁₈. La línea continua representa el ajuste a una expresión exponencial simple. Inserto: residuales del ajuste exponencial de la desintegración de excimer.

Como se describe en la Figura 5.1, tanto de salida – entrada y la fragmentación podrían explicar el proceso de primer orden. Una prueba moderadamente soluble en agua tal como pireno (10^{-7} mol/L) intercambia principalmente a través del proceso entrada salida con una velocidad de algunos órdenes de magnitud más rápido que la velocidad observada aquí. Por otro lado el C₁₈ en la PyC₁₈ reduce su solubilidad en agua y hace que la velocidad de salida sea insignificante al cabo del experimento. La velocidad limitante para la salida – entrada de la prueba es la solubilidad en agua (C_w) o la difusión a través del núcleo/corona. En el caso que la solubilidad en agua sea la barrera dominante, la velocidad de salida puede ser estimada a partir de particionar el equilibrio $k_{\text{salida}} = k_{\text{entrada}} \cdot C_w / n_m$, donde n_m es el número medio de pruebas por micela en el equilibrio. La difusión a través del viscoso núcleo de PPO debe dar k_{entrada} menor

que la velocidad de difusión controlada en agua ($k_{\text{entrada}} < 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La solubilidad de la prueba en micelas de copolímero infiere que $n_w > 1$. C_w de PyC₁₈ es demasiado pequeño para ser detectado fácilmente, pero puede ser estimado usando la energía para la transferencia del grupo metileno del agua a las micelas ($\Delta\mu_{\text{CH}_2}$), $\text{Ln}(C_w) = \text{Ln}(C_w^0) - N \Delta\mu_{\text{CH}_2} / RT$ [Kozlov *et al.*, 2000], donde C_w^0 se puede tomar como la solubilidad en agua de 1-acetilpireno ($N = 2$) (10^{-6} mol/L). Los diferentes valores de $\Delta\mu_{\text{CH}_2}$ de la literatura dan: $C_w \approx 4.3 \times 10^{-15}$ mol/L,¹⁸ $C_w \approx 4.7 \times 10^{-17}$ mol/L [Tolls *et al.*, 2002; Ferguson *et al.*, 2009] y $C_w \approx 2.5 \times 10^{-16}$ mol/L [Taisne *et al.*, 1996]. Incluso si se omite el rol de la viscosidad del núcleo en k_{entrada} ($k_{\text{entrada}} \approx 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y tomamos $n_m = 1$, encontramos $k_{\text{salida}} 1.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $7.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y $1.4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, que es de 2 a 4 órdenes de magnitud menor que la velocidad de intercambio medida. Además, un límite superior para k_{salida} puede estimarse a partir del intercambio de PyC₁₈ entre micelas esféricas de dodecil sulfato de sodio (SDS) porque: i) la fragmentación y la fusión son extremadamente lentas en SDS en ausencia de sal añadida [Nivaggioli *et al.*, 1996], ii) el intercambio está dominado por solubilidad en agua [Rharbi y Winnik, 2003], y iii) la velocidad de salida en SDS se espera que sea más rápida que en copolímeros tribloque porque el núcleo de SDS es más pequeño y menos viscoso que el núcleo de PPO [Kadam *et al.*, 2011; Nivaggioli *et al.*, 1996; Rharbi y Winnik, 2003]. Cuando el intercambio de PyC₁₈ se lleva a cabo en SDS en ausencia de sal, siguiendo el mismo procedimiento que sigue Winnik (2003), se encontró que la velocidad de intercambio es insignificante comparada con la de micelas de copolímero, lo que sugiere que k_{salida} puede ser despreciada de forma segura en copolímeros tribloque. Uno podría imaginar un mecanismo de salida alternativo en la salida de prueba asistida por expulsión de cadena (k^-). Cuando la solución de copolímero que contiene PyC₁₈ se diluye por debajo de la *cmc*, la PyC₁₈ no se disuelve en el PPO de las cadenas libres, sino que forma agregados grandes. Esto confirma que el PPO de las cadenas libres no puede solubilizar el PyC₁₈. Este resultado rechaza el modelo de salida de la prueba con asistencia de la expulsión de cadena. Por lo tanto el proceso de primer orden implica principalmente el mecanismo de fragmentación-crecimiento.

La barrera de energía para la fragmentación se estima a partir de la combinación de energía de tensión superficial y energía elástica del núcleo como $E_{\text{fisión}} \sim (N_{\text{PPO}})^{2/3} (N_{\text{agg}})^{2/3} x^{2/3}$, N_{PPO} es la longitud de la cadena de la PPO, y $x = N_{\text{agg}}^1 / N_{\text{agg}}$, con N_{agg}^1 es el tamaño del fragmento [Halperin y Alexander, 1989]. Esto favorece la velocidad de expulsión de las cadenas

individuales $N_{agg}^1 = 1$ [Halperin y Alexander, 1989], En el caso del P103, la velocidad de fragmentación medida con PyC_{18} es inferior a 10^{-6} el valor estimado de la velocidad de expulsión de cadenas simples ($k^- \approx 2000 \text{ s}^{-1}$) [Zana *et al.*, 2006], $k_{fra}/k^- \approx 10^{-6}$. Sin embargo, este argumento no es suficiente para excluir la contribución de la fisión en el copolímero dinámico. Por ejemplo, incluso en un sistema de tensioactivos pequeños no iónico como el Triton X-100, donde fusión y fragmentación de dominan varios aspectos de su dinámica la k_{fra}/k^- es similar a la reportada aquí $k_{fra}/k^- = 5.5 \times 10^{-6}$.

El proceso de segundo orden con k_2 es probable que sea dominado por fusión-fragmentación, que implica varios pasos: colisión de una micela completa y una micela vacía, la adhesión de estas micelas, la fusión de las dos micelas para formar una grande, intercambio del soluto dentro de la micela grande y fragmentación de la micela grande en dos micelas de tamaño normal que contengan una prueba cada una. Debido a que la velocidad de difusión controlada es más de 10^9 veces la magnitud de k_2 , el proceso de fusión – fragmentación no puede ser dominado por el paso de colisión. La velocidad de fusión de segundo orden se encuentra que es $25.5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ en el caso de P103. Debido a que la fusión puede producir intercambio de solutos o no, $k_{fus} = 2 \cdot k_2 = 51 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$. El aumento lineal de k_{obs} versus [micelas] infiere que la fragmentación del agregado grande $2 N_{agg}$ de cuya fragmentación resultan dos micelas es mucho más rápido que k_{fra} de micelas normales. Esto es de esperarse ya que la energía resultante de la fisión de micelas de tamaño $2 N_{agg}$ es negativa [Dormidontova, 1999]. Si la velocidad de fisión de $2 N_{agg}$ fuera similar a la de una micela de normal N_{agg} , la k_{obs} se estabilizaría en alta concentración. Así, la magnitud k_2 describe la velocidad de fusión k_{fus} . Se ha demostrado en tensioactivos Triton X-100 y Simperonic que la velocidad de fusión es independiente de la polaridad de la prueba [Rharbi *et al.*, 2000; Rharbi *et al.*, 1999; Rharbi *et al.*, 2003], lo que infiere que la velocidad segundo de orden refleja la velocidad de fusión. La barrera de energía para la fusión es la energía coronal resultante de la repulsión estérica o la energía elástica de la corona. En el caso estudiado aquí de micela cortada (corona corta), la barrera de energía elástica se describe como $E_{fusion} \sim N_{agg} \cdot N_{PEO}^2 / N_{PPO}$ [Halperin y Alexander, 989]. La barrera de energía de la inserción es $E_{fusion} \sim N_{PEO} / (N_{PPO})^{-4/9} (N_{agg})^{2/9}$, lo que hace a la fusión menos probable que inserción [Alexandridis *et al.*, 1994]. La velocidad de fusión medida se encuentra que es inferior a 10^{-6} veces la velocidad de expulsión ($k^+ \approx 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$) [Zana *et al.*, 2006]. Sin embargo, el

proceso de fusión todavía controla varios aspectos de la dinámica de P103 tales como la transición esfera-a-cilindro [Landazuri *et al.*, 2012].

La cinética expulsión de copolímero dibloque monitoreado mediante dispersión de neutrones de ángulo pequeño muestra un comportamiento logarítmico [Won *et al.*, 2003]. Esto se atribuyó a la dependencia de la barrera de energía de expulsión en la polidispersidad del polímero. En contraste con este comportamiento, las cinéticas de fusión y fragmentación en pluronic exhiben sólo una pequeña desviación del comportamiento exponencial. La colectividad de las interacciones entre las micelas es más probable que inhiba este comportamiento logarítmico incluso en un copolímero tan polidisperso como pluronic. Esto hace deducir que las micelas son homogéneas encima de la *cmc*.

Barrera de energía para fusión y fragmentación. En P103 se encontró que las k_{obs} (calculada del mejor ajuste de los decaimientos individuales) presentan dependencia lineal en [micelas] (Figura 5.4) se obtuvo dependencia lineal de la velocidad de relajación con la concentración micelar a cada temperatura. Estas líneas presentan pendientes distintas e interceptos diferentes de cero. Es claro que el mecanismo de intercambio descrito por k_{obs} consiste de dos procesos en competencia: uno de segundo orden con dependencia lineal de k_{obs} con [micelas] (k_2 o k_{fus}), y un proceso de primer orden con velocidad independiente de la concentración de micelas vacías (k_1 o k_{frag}). El proceso de segundo orden envuelve interacción de micelas cargadas y micelas vacías en un proceso de colisión-intercambio-separación que envuelve la fusión de una micela cargada y una vacía seguido por la fisión en dos micelas de tamaño normal cada una de las cuales acoge la mitad del PyC₁₈. El intercepto es un proceso de primer orden que describe un intercambio que podría envolver fragmentación de una micela conteniendo PyC₁₈ en dos submicelas seguida del crecimiento ya sea por asociación con monómero de tensioactivo o por fusión con otra submicela o la salida de PyC₁₈ para reentrar a una micela vacía. Para temperaturas entre 21 °C y 32 °C, tanto la constante de primer orden como la de segundo orden se encontró que disminuyen con el aumento de la temperatura siguiendo el mismo comportamiento (figura 5.5). Tanto la constante de primer orden como la de segundo orden obtenidas del mejor ajuste a líneas rectas decrecen al aumentar la temperatura. Esto indica que incrementando la temperatura, las micelas se vuelven más hidrofóbicas, pierden agua contenida en su interior y su facilidad para fusionarse así como para fragmentarse disminuyen.

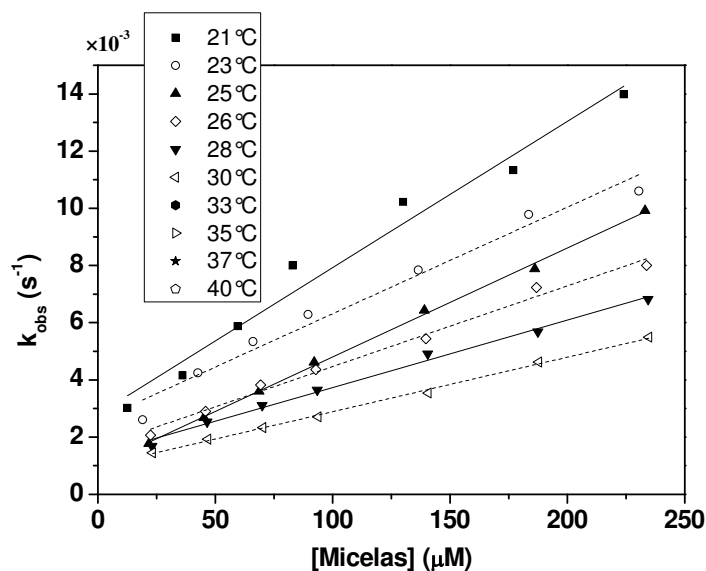


Figura 5.4. Velocidad de relajación k_{obs} calculada a partir de los ajustes de decaimientos de intercambio de PyC_{18} en PI03 a una función exponencial simple, función de la concentración de micelas vacías.

A temperaturas por encima de 33°C continuó la dependencia lineal de k_{obs} con la $[\text{micelas}]$ en este sistema, sin embargo, mientras la constante de primer orden siguió disminuyendo a la misma razón con el incremento de la temperatura, la constante de segundo orden (de fusión) se incrementa a partir de ese punto con el aumento de la temperatura. (Figura 5.6). La constante de primer orden k_{frag} la cual denota un mecanismo de rompimiento-crecimiento micelar varía linealmente con la temperatura disminuyendo al aumentar la temperatura tanto en la zona de micelas esféricas como en la de micelas cilíndricas. Sin embargo, al incrementar la temperatura y pasar del régimen de micelas esféricas al de micelas alargadas la constante de segundo orden k_{fus} , la cual representa la interacción de micelas cargadas y micelas vacías en un proceso de fusión-ruptura cambia de dirección, es decir, en el régimen de micelas esféricas, al igual que la constante de primer orden disminuye al incrementar temperatura con una tendencia lineal, pero en el régimen de micelas elongadas crece linealmente con la temperatura lo cual indica que el dominio del proceso cinético es ahora controlado por la coraza micelar, a diferencia del régimen esférico donde el núcleo tenía el control del proceso cinético. Este cambio en el comportamiento cinético al cambiar de régimen micelar sin duda se debe también a la forma de las micelas, es decir, a la forma en que debido a su geometría

interactúan unas con otras ya que por la longitud de las micelas alargadas es más propicio el choque de una micela con otra en caso de que su encuentro sea chocando por sus costados que es lo más probable.

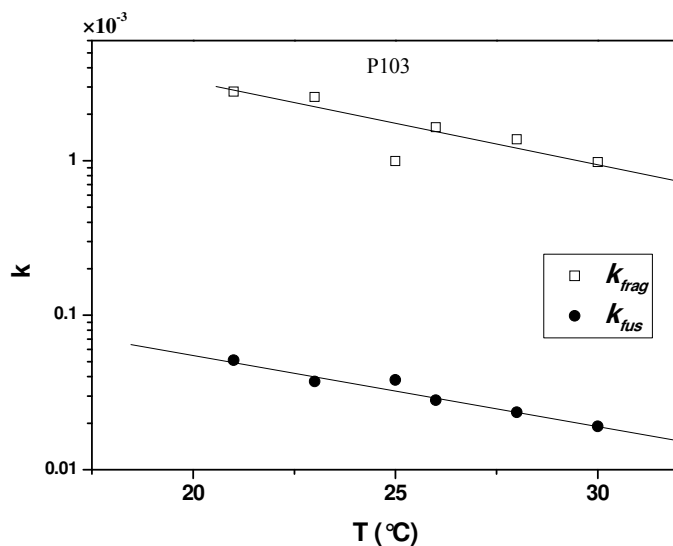


Figura 5.5. Constantes k_{frag} (s^{-1}) y k_{fus} ($L Mol^{-1} s^{-1}$) componentes de velocidad de relajación k_{obs} calculadas a partir de los ajustes de decaimientos de intercambio de PyC_{18} en P103 a una función exponencial simple, función de la temperatura para un intervalo de temperaturas entre 20 y 30°C.

La Figura 5.7 muestra la energía de activación en una gráfica tipo Arrhenius de la constante del proceso de fragmentación (k_1) y la constante del proceso de fusión (k_2) para el sistema P103/agua; en el régimen de micelas esféricas es evidente el decremento de ambas constantes de velocidad cuando la temperatura crece y presentan casi la misma energía de activación a temperaturas bajas. Si comparamos el comportamiento con micelas de Triton X-100, en triton la energía de activación para ambos procesos presentan signo contrario lo que indica que en este caso la fluidez del núcleo es importante para la cinética de intercambio y es el núcleo el que controla el proceso. En el régimen de micelas alargadas las energías de activación de los procesos de primero y segundo orden muestran signo contrario es decir un proceso se ve favorecido con el cambio de temperatura mientras el otro se debilita.

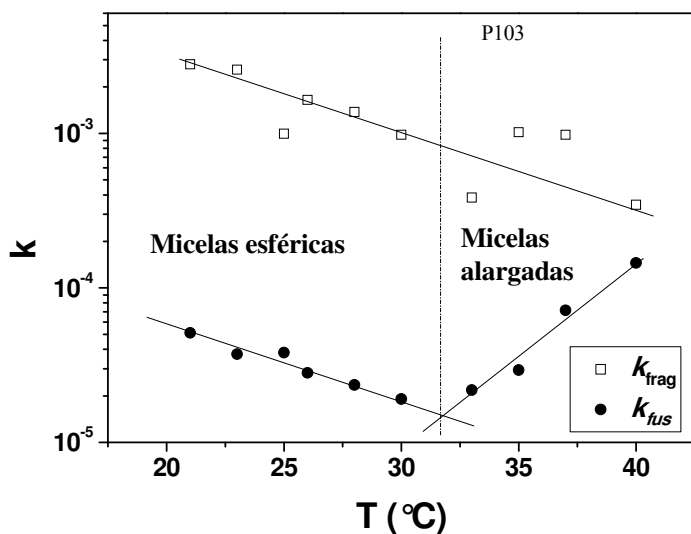


Figura 5.6. Constantes k_{frag} (s^{-1}) y k_{fus} ($L\text{ Mol}^{-1}s^{-1}$) componentes de velocidad de relajación k_{obs} calculadas a partir de los ajustes de decaimientos de intercambio de PyC₁₈ en P103 a una función exponencial simple, función de la temperatura para un intervalo de temperaturas entre 20 y 40°C.

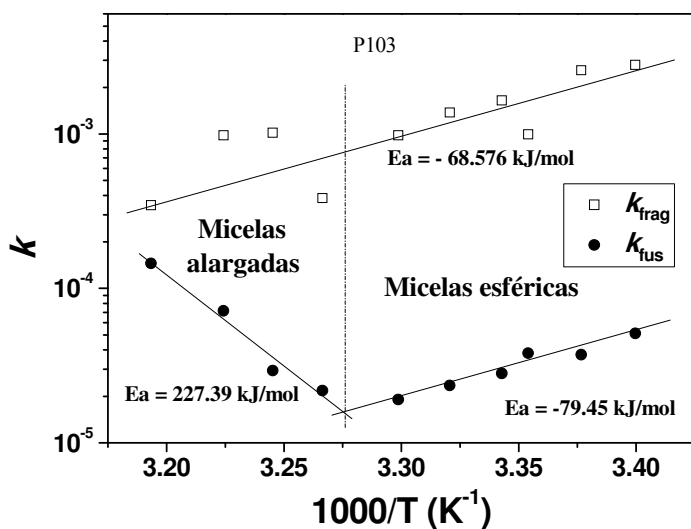


Figura 5.7. Gráfica Arrhenius de las constantes de primer y segundo orden k_{frag} y k_{fus} calculadas de la dependencia de k_{obs} vs [micelas] en el sistema P103/agua.

Con base en los resultados obtenidos para el P103 y comparar la influencia de la longitud de la cadena de copolímero y la relación de longitud de bloques, se llevaron a cabo experimentos de intercambio similares a los realizados en P103 y se obtuvieron comportamientos variados. En las figuras 5.8, 5.9, 5.10 y 5.11 se presentan las velocidades de relajación k_{obs} (s^{-1}) para los sistemas P84/agua, L64/agua, F108/agua y L101/agua respectivamente calculadas del mejor ajuste de los decaimientos individuales, tomando en cuenta la dependencia de temperatura de las cmc y números promedio de agregación reportados en la literatura a diferentes temperaturas como función de la concentración micelar. En el caso de P84 se llevaron a cabo mediciones a temperaturas entre 35 y 70°C y a concentraciones de copolímero entre 2 y 14% en peso. Para L64 se hicieron las mediciones a temperaturas entre 35 y 45°C y concentraciones de 2 a 10% en peso. Para F108 se estudiaron concentraciones de 0.25 a 8% en un intervalo de temperaturas de 40 a 77°C. En el caso del L101 las mediciones se hicieron a temperaturas de 8 a 11°C y concentraciones de 2 a 6% en peso.

Al igual que en el caso del P103, para P84, L64 y F108 se obtuvo dependencia lineal de las velocidades de relajación con la concentración micelar a cada temperatura, solo que en estos casos todas las rectas conservaron la misma tendencia, es decir, pendientes e interceptos fueron incrementando su valor al aumentar la temperatura en los tres casos. En el caso del L101 se presentó también dependencia lineal de la k_{obs} con la concentración de micelas solo que en este caso los interceptos parecieran ser negativos lo cual sin embargo se descarta al realizar experimentos a menores concentraciones de micelas (o copolímero) obteniendo una transición de la dependencia para obtener interceptos cercanos a cero, lo cual se refleja directamente en la constante de primer orden (k_{fus}) que en este caso por la dificultad experimental, no se determinaron.

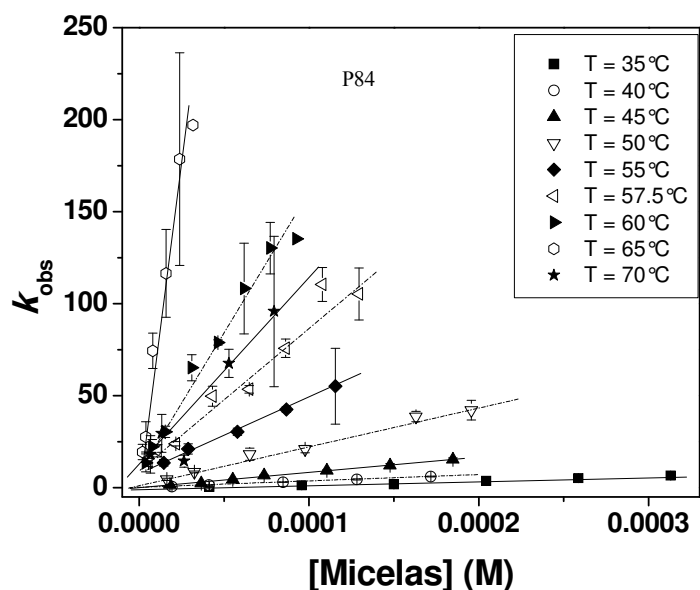


Figura 5.8. Velocidad de relajación estructural (k_{obs}) debida al mezclado de 1 parte de una solución de P84 cargada con PyC_{18} con 5 partes de soluciones de P84 a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas, obtenida a partir de los ajustes a una función mono-exponencial.

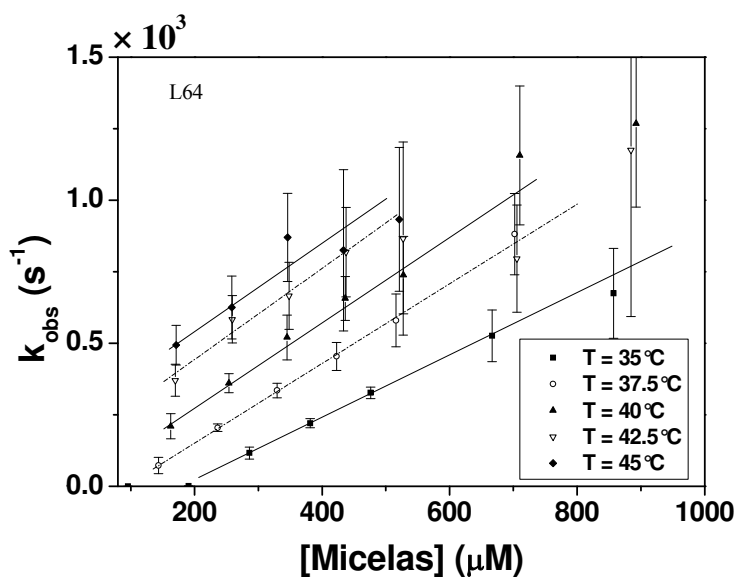


Figura 5.9. Velocidad de relajación estructural (k_{obs}) debida al mezclado de 1 parte de una solución de L64 cargada con PyC_{18} con 5 partes de soluciones de L64 a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas, obtenida a partir de los ajustes a una función mono-exponencial.

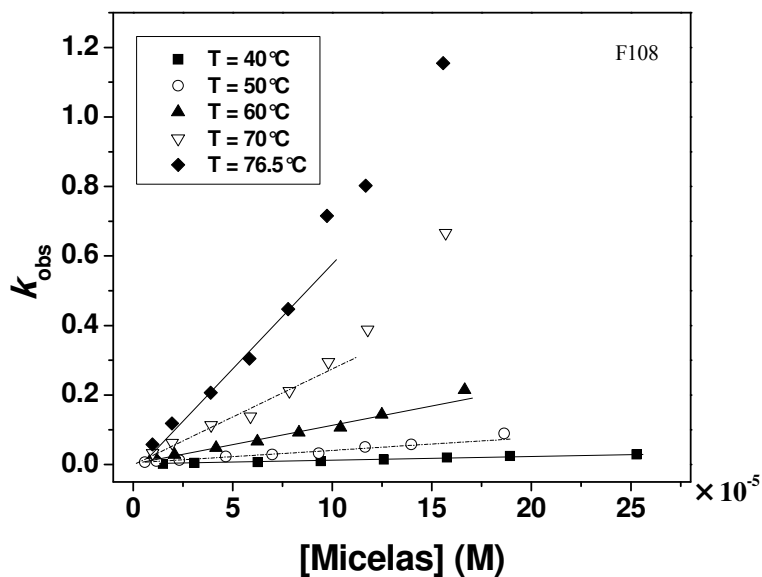


Figura 5.10. Velocidad de relajación k_{obs} calculada a partir de los ajustes de decaimientos de intercambio de PyC_{18} en F108 a una función exponencial simple, función de la concentración de micelas vacías.

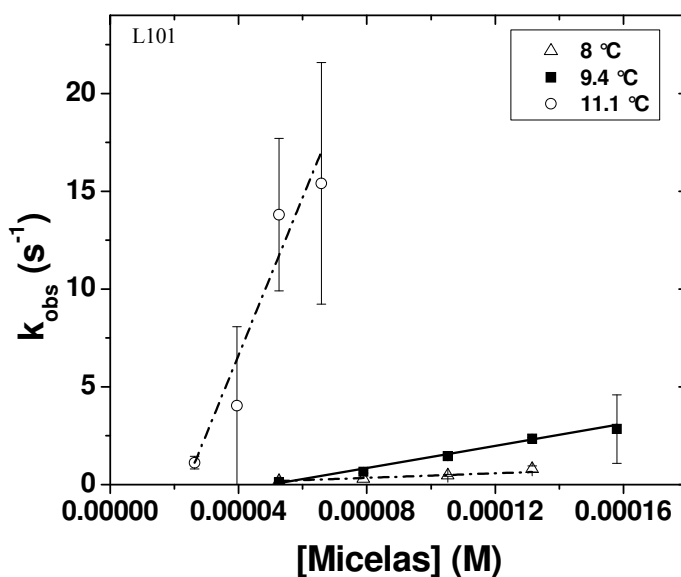


Figura 5.11. Velocidad de relajación k_{obs} calculada a partir de los ajustes de decaimientos de intercambio de PyC_{18} en L101 a una función exponencial simple, función de la concentración de micelas vacías.

En el caso del sistema P84/agua, se tiene también una dependencia tipo Arrhenius de las constantes de primer y segundo orden (figuras 5.12 y 5.13) pero en este caso, en la región de micelas esféricas ($T < 55^\circ\text{C}$), ambas constantes de velocidad aumentan cuando la temperatura crece, comportamiento semejante al presentado en micelas de Triton X-100 con energías de activación del mismo signo lo que indica que en este caso la fluidez del núcleo no es importante para la cinética de intercambio y la coraza controla el proceso. Al pasar al régimen de micelas alargadas, la energía de activación de la constante de primer orden se hace cero y la energía de activación del proceso de segundo orden aumenta prácticamente al doble de su valor sugiriendo que es el proceso de fusión-fragmentación el que domina totalmente la cinética micelar en este régimen. En la figura 5.12 se compara también la velocidad a la que se relaja una solución acuosa micelar de P84 10% en peso con 2 M en NaCl medida por reometría. Para este experimento se aplicó una deformación instantánea y se midió la evolución del esfuerzo con el tiempo usando la geometría couette de doble pared en el reómetro TA Ares 22. Se hace la comparación de la relajación medida por reometría con la relajación de primer orden (medida por fluorescencia) porque son constantes de la misma naturaleza (rompimiento - crecimiento) y de manera similar que en el caso del sistema P103/agua, las micelas alargadas de P84 no son lo suficientemente largas como para formar entrecruzamientos en ausencia de sal que presenten tiempo de relajación comparable al obtenido por fluorescencia.

La figura 5.14 es una gráfica Arrhenius de las constantes de primero y segundo orden del sistema Lg4/agua. Dichas constantes presentaron un solo tipo de comportamiento en el intervalo de temperatura estudiado con diferentes valores de energía de activación. Esto sugiere que las micelas no crecen para formar cilindros sino que quizás solo formen micelas elípticas como lo reportan Ganguly *et al.*, 2009.

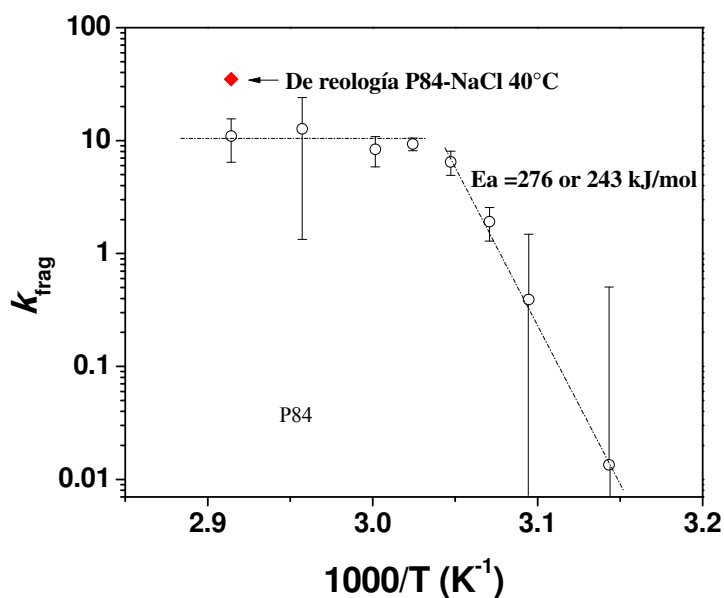


Figura 5.12. Grafica Arrhenius de la constante de primer orden k_{frag} (o k_1) calculada de la dependencia de k_{obs} vs [micelas] en el sistema P84/agua.

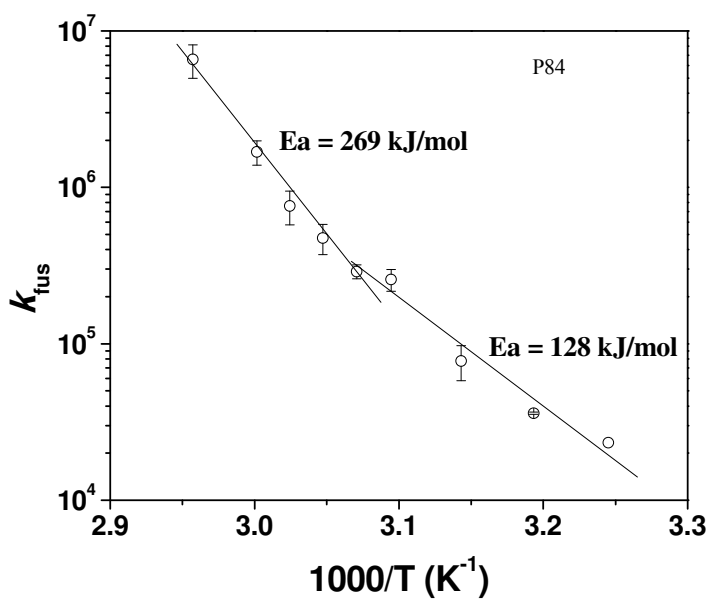


Figura 5.13. Grafica Arrhenius de la constante de segundo orden k_{fus} (o k_2) calculada de la dependencia de k_{obs} vs [micelas] en el sistema P84/agua.

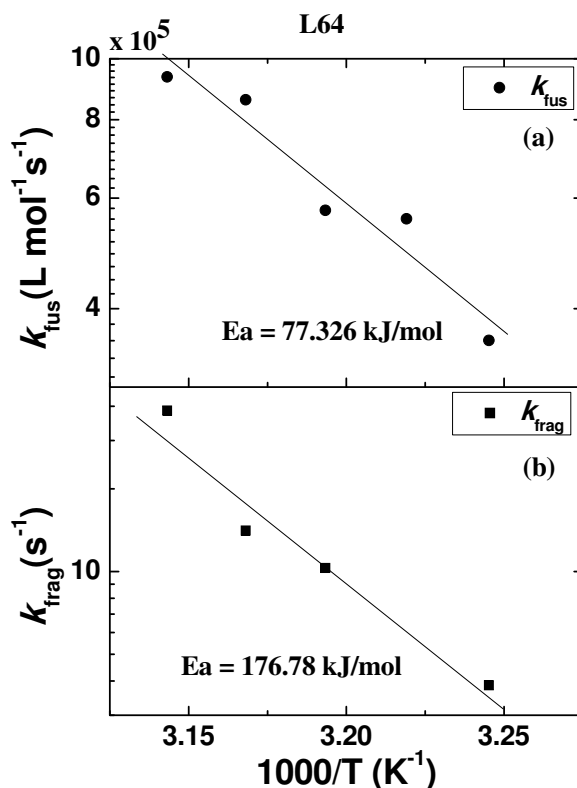


Figura 5.16. Grafica Arrhenius de (a) la constante de segundo orden k_{fus} y (b) la constante de primer orden k_{frag} calculadas de la dependencia de k_{obs} vs [micelas] en el sistema L64/agua.

El sistema micelar del copolímero F108 (figura 5.15), mostro un comportamiento parecido al del sistema P84/agua, lo que sugiere que las micelas crecen longitudinalmente a partir de aproximadamente 60°C . Ambas velocidades aumentan cuando la temperatura crece y presentan valores de energía de activación parecidos en el régimen de micelas esféricas lo que indica que en este caso la fluidez del núcleo no es importante para la cinética de intercambio y la coraza controla el proceso. En el régimen donde las micelas crecen longitudinalmente, la constante de fusión continuó con la tendencia que presento en el régimen de micelas esféricas mientras la constante de primer orden se estabiliza alrededor de un valor fijo. En F108 y otros copolímeros en solución acuosa, se ha logrado la transición de micelas esféricas a cilíndricas tanto en ausencia de sal como con la adición de una sal (Fan *et al.*, 2010). La presencia de sales en estos sistemas desplaza la *cmc* y promueve la formación de agregados micelares a bajas temperaturas y concentraciones.

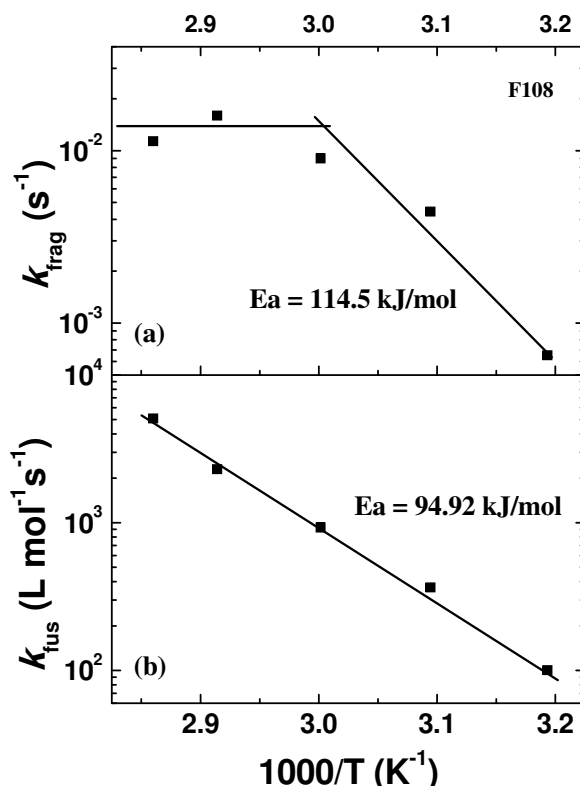


Figura 5.15. Grafica Arrhenius de (a) la constante de primer orden k_{frag} (o k_1) y (b) la constante de segundo orden k_{fus} (o k_2) calculadas de la dependencia de k_{obs} vs [micelas] en el sistema F108/agua.

En la figura 5.16 se hace una comparación entre las constantes de velocidad de primer orden de los sistemas micelares P84/agua y f108/agua, se encuentra que en ambos casos la constante se estabiliza a temperaturas altas correspondientes en cada caso a la región de micelas alargadas comenzando a más alta temperatura dicho régimen en el caso del F108 y siendo alrededor de tres órdenes de magnitud mayor la velocidad de relajación en P84 que en F108.

En la figura 5.17 se comparan los valores de la constante de segundo orden para soluciones acuosas de los copolímeros tribloque L63, P84 y P103 serie de copolímeros en la cual se mantiene prácticamente constante la relación de longitud entre los bloques y por lo tanto de la cadena de copolímero así como de las micelas formadas. El orden de tamaño de las micelas es P103>P84>L64. En la figura se observa como las velocidades de relajación disminuyen conforme los agregados micelares son mayores y se nota también como los copolímeros de

mayor tamaño presentan dos regímenes micelares notablemente diferentes mientras el L64 parece presentar un solo régimen micelar.

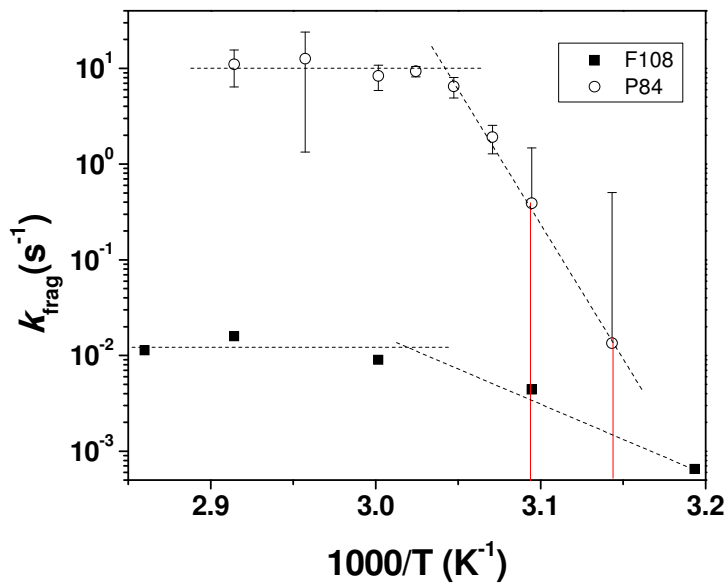


Figura 5.16. Grafica Arrhenius comparando el comportamiento de la constante de primer orden k_{frag} para los sistemas F108/agua y P84/agua.

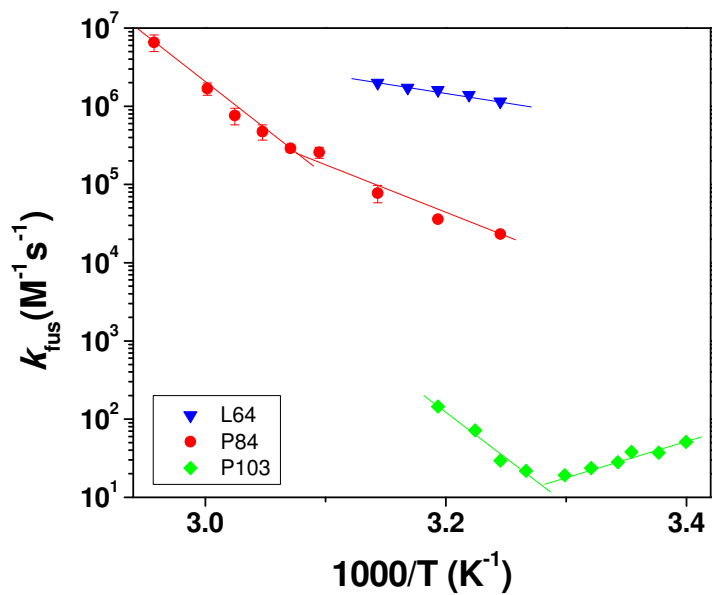


Figura 5.17. Grafica Arrhenius comparando el comportamiento de la constante de segundo orden k_{fus} para los sistemas P103/agua, P84/agua y L64/agua.

La figura 5.18 presenta una comparativa de las velocidades de segundo orden para tres sistemas micelares en los cuales prácticamente solo se varia el tamaño de la coraza micelar manteniendo el tamaño del el núcleo micelar de tamaño casi constante pues los bloques de polióxido de propileno que forman el núcleo micelar son de tamaños parecidos. La serie de copolimeros con que se logró este objetivo es F108, P103 y L101 cuyo tamaño de coraza micelar disminuye en el orden que se mencionan los copolímeros. Mientras en la variación del tamaño micelar manteniendo la relación PPO/PEO constante fue más evidente el cambio en la velocidad de fusión, en el caso de la variación del tamaño da la coraza micelar, se presenta un desplazamiento en la temperatura del intervalo donde se forman los agregados micelares.

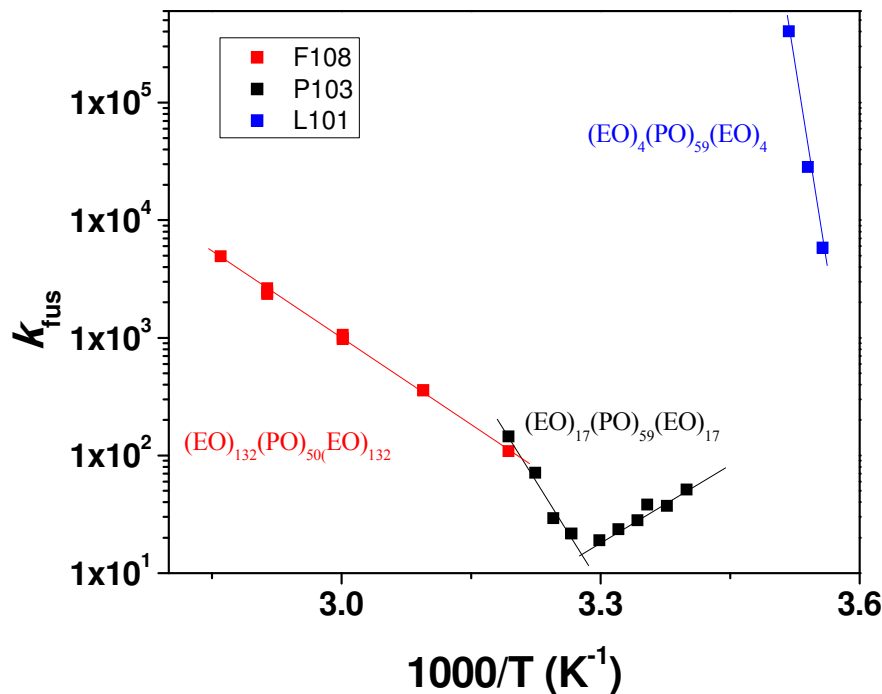


Figura 5.18. Grafica Arrhenius comparando el comportamiento de la constante de segundo orden k_{frag} para los sistemas F108/agua, P103/agua y L101/agua.

Como se mencionó líneas arriba sobre el caso del P84, para el P103 se puede hacer también una comparación de las velocidades de relajación obtenidas por reometría (presentadas en el capítulo 4) con la velocidad de fragmentación. En la figura 5.19 se presenta una comparativa de la velocidad de relajación después de una deformación instantánea medida por reometría para una solución acuosa de P103 8% en peso frente a la velocidad de fragmentación

medida por fluorescencia. En este caso, las velocidades de relajación difieren de tres a cuatro décadas, al igual que en el caso del P84, las micelas cilíndricas no son suficientemente largas para que existan cruces entre micelas que sean representativos en el tiempo de relajación el cual de acuerdo a Cates (1990) resulta de la raíz del producto del tiempo de rompimiento por el tiempo de reptación, que en este caso, el tiempo de reptación es mucho menor que el tiempo que toma el rompimiento de micelas lo que origina que el tiempo de relajación medido por reometría sea mucho menor (y con ello la velocidad mucho mayor) al medido por fluorescencia.

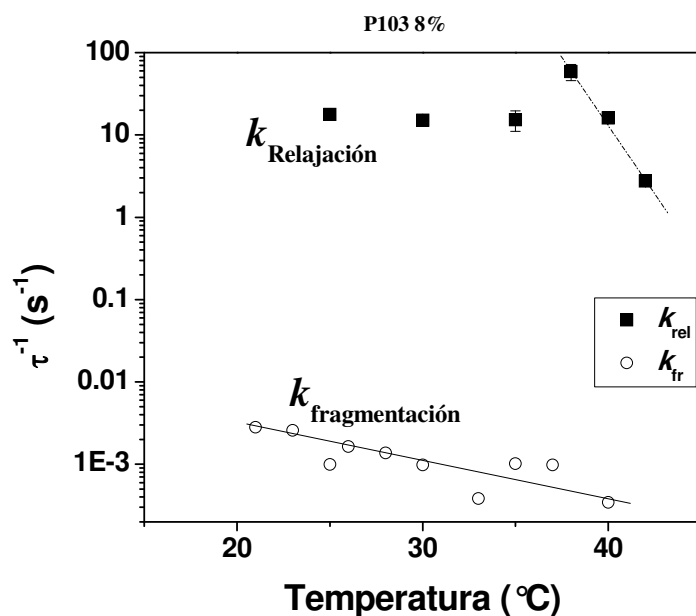


Figura 5.19. Comparación de la velocidad de primer orden k_{frag} con la velocidad de relajación obtenida por reometría para una solución acuosa de P103 al 8% en peso.

5.4. Conclusiones

En este trabajo se muestra que la fusión y la fragmentación se llevan a cabo entre micelas de tamaño normal en el equilibrio en los copolímeros tribloque P103, P84, L64, F108 y L101 con una velocidades del orden de 10^6 más lento que la velocidad de expulsión e inserción de cadena.

En el caso del copolímero P103, se encontró que la dinámica micelar es dominada por el núcleo micelar en el régimen de micelas esféricas donde al incrementarse la temperatura, la

fluidez del núcleo va disminuyendo perdiendo contenido de humedad hasta tener micelas con un núcleo compacto y entonces la coraza micelar toma el control del proceso dinámico lo que ocurre justamente al pasar al régimen de micelas alargadas. Debido al cambio del factor dominante del proceso cinético, las energías de activación presentaron signo contrario en los dos regímenes micelares encontrados.

Para los copolímeros F108 y P84 se encontró un cambio en las velocidades de fusión y fragmentación al cambiar del régimen de micelas esféricas al de micelas alargadas. En el caso de la velocidad de primer orden (k_{frag}) en el régimen de micelas alargadas esta se mantiene alrededor de un valor constante a diferentes temperaturas. Para la velocidad de segundo orden (k_{fus}) al cambiar de régimen micelar en P84, la energía de activación cambia siendo mayor en el caso de micelas alargadas. Para F108 la energía de activación de dicha velocidad (k_{fus}) conserva el mismo valor en ambos regímenes.

El sistema L64/agua presentó energías de activación positivas y una sola tendencia lineal en ambas componentes de la velocidad aparente lo cual sugiere que las micelas no logran formar agregados largos en el intervalo de temperaturas estudiado sino quizás solamente micelas elípticas. No se pudo ir más allá en los límites superior e inferior de temperatura debido a la cercanía del punto de enturbiamiento y la *tmc*.

En el sistema micelar L101/agua, el intervalo de temperatura para el estudio de la dinámica micelar es estrecho y se encuentra a temperaturas entre 7 y 12 °C lo cual hace difícil el desarrollo de los experimentos, sin embargo se logró medir las velocidades de reordenamiento aparentes las cuales presentaron también una dependencia lineal con la concentración de micelas. Sin embargo en este caso se tiene que trabajar a concentraciones menores para determinar los valores correctos de las componentes de velocidad de primero y segundo orden.

5.5. Bibliografía

Alexandridis P., Lindmann B., *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, ed. P. Alexandridis and B. Lindmann, Elsevier, Amsterdam, **2000**.

Alexandridis P., Holzwarth, J.F., Hatton, T.A., *Macromolecules* **1994**, 27, 2414.

Aniansson E.A.G., Wall S.N., Almgren M., Hoffmann H., Kielmann H., Ulbricht W., Zana R., Lang J., Tondre C., *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 905.

Aniansson E.A.G., Wall S.N., *J. Phys. Chem.*, **1974**, 78, 1024, **1975**, 75 857.

Burke S.E., Eisenberg A., *Langmuir* **2001**, 17, 6714.

Cates M.E., Candau S.J., *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, 2, 6869.

Denkova A.G., Mendes E., Coppens M.-O., *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 989.

Dormidontova E.E., *Macromolecules*, **1999**, 32, 7630.

Fan L., Degen M., Grupido N., Bendle S., Pennartz P., *Materials Science and Engineering A* **2010**, 528, 127–136.

Ferguson A.L., Debenedetti P.G., Panagiotopoulos A.Z., *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6405–6414.

Friedel-Crafts and Related Reactions, Olah G., Ed., Wiley Interscience: New York, **1963**, Vol. 3, p 78.

Halperin A., Alexander S., *Macromolecules* **1989**, 22, 2403.

Hamley W., *Block Copolymers in Solution*, ed. I. W. Hamley, John Wiley & Sons, San Francisco, **2005**.

Hilczer M., Barzykin A.V., Tachiya M., *Langmuir* **2001**, 14, 4196.

Infelta P.P., Gratzel M., *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 179

Johnson B.K., Prud'homme R.K., *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 118302.

-
- Kadam Y., Yerramilli U., Bahadur A., Bahadur P., *Colloids and Surfaces B*, **2011**, 83, 49.
- Kahlweit M., *J. Colloid. Interface. Sci.* **1982**, 90, 92.
- Kostko A.F., Harden J.L., McHugh M.A. *Macromolecules* **2009**, 42, 14, 5328.
- Kozlov M.Y., Melik-Nubarov N.S., Batrakova E.V., Kabanov A.V., *Macromolecules* **2000**, 33, 3305-3313.
- Landazuri G., Fernandez V.V.A., Soltero J.F., Rharbi Y., *J. Phys. Chem. B*. **2012**, 116, 11720.
- Lessner E., Teubner M., Kahlweit M., *J. Phys. Chem.* **1982**, 85, 3167.
- Lund R., Willner L., Richter D., *Macromolecules* **2006**, 39, 4566.
- Makhloufi R., Hirsch E., Candau S.J., Binana-Limbele W., Zana R., *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 8095.
- Nicolai T., Colombani O., Chassenieux C., *Soft Matter*, **2010**, 6, 3111.
- Nivaggioli T., Tsao B., Alexandridis P., Hatton T.A., *Langmuir* **1996**, 11, 119.
- Rharbi Y., *Macromolecules*, **2012**, 45, 9823.
- Rharbi Y., Li M., Winnik M.A., Hahn K.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6242.
- Rharbi Y., Winnik M.A., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1491.
- Rharbi Y., Winnik M.A., Hahn K.G., *Langmuir*, **1999**, 15, 4697.
- Rharbi Y., Bechthold N., Landfester K., Salzman A., Winnik M.A., *Langmuir*, **2003**, 19, 10.
- Taisne L., Walstra P., Cabane B., *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 184, 378.
- Tolls J., van Dijk J., Verbruggen E.J.M., Hermens J.L.M., Loeprecht B., Schuurmann G., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 2760–2765.
- Wall S.N., Aniansson E.A., *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 727.
- Waton G., Michels B., Zana R., *Macromolecules* **2000**, 34, 907.

Won Y.Y., Davis HT, Bates, FS., *Macromolecules* **2003**, 36, 953-955.

Zana R., Marques C., Johner A., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 123–126, 345.

CAPÍTULO 6

Efecto de la posición del flúor sobre la hidratación de los hidrótopos orto, meta y para fluorobenzoato

En este capítulo se presenta un estudio mediante varias técnicas sobre las propiedades de agregación de ácidos 2-, 3-, y 4-fluorobenzoico (2FBA, 3FBA, y 4FBA, respectivamente) y sus sales con cationes de hexadeciltrimetilamonio (HTA2FB, HTA3FB, y HTA4FB) en agua. Se ha estudiado también su actividad en la interfase aire/solución. La posición del átomo de flúor en el ácido afectada la solubilidad, la adsorción, y la agregación en las soluciones de ácidos puros. Se explican las diferencias entre El HTA2FB y los otros dos tensioactivos con base en la teoría de la solución regular de micelas mixtas y bajo el análisis de la capa de hidratación de los ácidos a través de simulaciones de dinámica molecular. Los resultados del presente trabajo sugieren que los diferentes comportamientos se deben a una combinación de diferentes tendencias de deshidratación y la posibilidad estérica de inclusión de los contraiones en la capa de empalizada de micelas. Se presenta la simulación de dinámica molecular de la hidratación de los tensioactivos orto- meta- y para-fluorobenzoato y su efecto en la micelización. La simulación se hace a partir de datos obtenidos de mediciones de tensión superficial, pH y conductimetría usando el software AMBER10 suite de simulación molecular.

6.1. Introducción

Las moléculas de tensioactivo en solución acuosa forman agregados micelares por encima de la concentración micelar crítica (cmc). La morfología de los agregados abarca una amplia variedad de formas y tamaños [Israelachvili *et al.*, 1976]. Los tensioactivos catiónicos con contraiones haluro forman micelas esféricas principalmente en concentraciones diluidas por encima de cmc . A concentraciones superiores a la concentración crítica de cilindros (cmc_2), pueden formarse micelas elipsoidales alargadas [Zana, 1991]. Se puede inducir transición de estructura en soluciones de tensioactivo manipulando una amplia variedad de parámetros, tales como temperatura, concentración de agente tensioactivo, o la adición de sales inorgánicas (por ejemplo, haluros) y sales hidrotropicas [Shikata *et al.*, 1988; Shikata *et al.*, 1989; Brown *et al.*, 1989; Rehage y Hoffmann, 1991; Hassan *et al.*, 2002; Hassan y Yakhmi, 2000; Abdel-Rahem *et al.*, 2005].

Los hidrotropos son moléculas orgánicas que tienen una estructura anfifílica y la capacidad de aumentar la solubilidad de moléculas orgánicas difícilmente solubles en agua de hasta varios órdenes de magnitud [Koparkar y Gaikar, 2004; Lee *et al.*, 2003]. Los hidrotropos no pueden formar estructuras organizadas auto-asociadas, tales como micelas, debido a que su

hidrofobicidad es menor que la de los tensioactivos; sin embargo, reducen sustancialmente la concentración micelar crítica (*cmc*) e inducen la transición de micelas esféricas a cilíndricas (*cmc*₂) así como formación de micelas alargadas a concentraciones más pequeñas de tensioactivo. Esta capacidad aumenta cuando las moléculas hidrótopas poseen estructuras aromáticas [Hodgdon y Kaler, 2007; Olsson *et al.*, 1986; Gravsholt, 1976; Iyer *et al.*, 1987; Carvajal *et al.*, 2011; Soltero *et al.*, 1995; Soltero *et al.*, 1996; Soltero *et al.*, 1999; Hassan *et al.*, 1996; Salkar *et al.*, 1996; Johnson y Olofsson, 1985; Bachofer y Simonis, 1996; Bachofer *et al.*, 1991; Bijma y Engberts, 1997; Bijma *et al.*, 1998; Buwalda *et al.*, 2000; Soltero *et al.*, 2007; Vermathen *et al.*, 2002; Alfaro, 2010]. Sin embargo, la adición de sales hidrótopas tales como 2-hydroxybenzoato a soluciones de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) induce la formación de micelas alargadas a una concentración muy baja, mientras que la adición de contraiones de 3- y 4-hidroxibenzoato no lo hace. En contraste, los tensioactivos con contraiones 4- y 3-clorobenzoato producen la formación de micelas cilíndricas a concentraciones ligeramente mayores que el inicio de la *cmc*, mientras que con 2-clorobenzoato, las micelas permanecen más o menos esféricas incluso a altas concentraciones de tensioactivo [Iyer *et al.*, 1987; Smith *et al.*, 1994; Lu *et al.*, 1998; Magid *et al.*, 1997; Kreke *et al.*, 1996].

Estos resultados indican que la naturaleza de ambos, contraión y la cola del tensioactivo, afectan el tamaño y la forma de la micela. En el caso del contraión, la localización preferida y la orientación dentro de o en la interface micelar se determina por su patrón de sustitución y la naturaleza de su sustituyente [Bijma y Engberts, 1997; Bijma *et al.*, 1998; Buwalda *et al.*, 2000; Magid *et al.*, 1997; Kreke *et al.*, 1996; Carver, 1996], su tamaño [Bijma y Engberts, 1997], su hidrofobicidad [Gravsholt, 1976; Bijma y Engberts, 1997, Smith *et al.*, 1994; Ohlendorf *et al.*, 1986], y su grado de hidratación [Bijma *et al.*, 1998;]. De hecho, el crecimiento del agregado se ve influenciado por la localización y la orientación del sustituyente en contraiones aromáticos [Magid *et al.*, 1997; Kreke *et al.*, 1996; Carver, 1996; Imae y Kohsaka, 1992; Magid, 1998]. Por otra parte, los cambios en la concentración de tensioactivo [Kreke *et al.*, 1996; Carver, 1996], área de grupo de cabeza [Bachofer *et al.*, 1991; Magid, 1998], densidad de carga [Magid *et al.*, 1997;] y/o interacciones electrostáticas entre los grupos de cabeza [Olsson, *et al.*, 1986; Buwalda *et al.*, 2000; Magid, 1998; Abdel-Rahem *et al.*, 2005; Underwood *et al.*, 1984; Underwood *et al.*, 1985; Rao *et al.*, 1987; Manohar *et al.*, 1986] también afecta a la morfología micelar. Además, Berlot *et al.* (2004) reportaron que hay una especificidad de contraión siguiendo la serie de

Hofmeister para varios contraiones monovalentes [Imae y Kohsaka, 1992; Magid, 1998; Abdel-Rahem *et al.*, 2005; Underwood *et al.*, 1984; Underwood *et al.*, 1985]. Contraiones hidrófobos tales se unen muy fuertemente e inducen la formación de micelas cilíndricas muy largas.

Recientemente, Vermathen *et al.* (2002) estudiaron el efecto del patrón de sustitución de hidrótopos y la naturaleza del sustituyente tanto en el crecimiento micelar como en la inducción de la transición esfera-a-cilindro. Estos autores investigaron tres sistemas micelares acuosos formados por tetradeciltrimetilamonio (TTA⁺) como catión y 2-, 3-, o 4-fluorobenzoato como contraión aniónico, llevando a cabo mediciones de tensión superficial, conductividad específica, y espectroscopia de RMN ¹H, ¹³C, y ¹⁹F. Reportaron que una reducción de repulsiones de grupo cabeza por el contraión es el factor principal que promueve el crecimiento de micelas esféricas a cilíndricas. El 2- y 4-fluorobenzoato son más eficaces para inducir esta transición, lo que se debe al balance correcto hidrofobia/hidrofilia para insertar entre los grupos cabeza TTA⁺ y la formación de fuertes pares de iones. Otro factor que induce el crecimiento micelar es la polarizabilidad del anión, ya que puede determinar la posición del anión y la orientación en la interface micelar. Con anterioridad, se estudiaron propiedades de superficie activa de los contraiones en soluciones acuosas por tensión superficial, conductividad y pH a 25 °C. Los resultados se analizaron en este trabajo a la luz de simulaciones de dinámica molecular con el fin de entender los factores que intervienen en los diferentes comportamientos de los tensioactivos cuando la posición del átomo de flúor cambia en el contraión. Dado que la agregación se ha detectado en soluciones acuosas de fluorobenzoatos puros, utilizando la teoría de solución regular para tratar los fluorobenzoatos hexadeciltrimetilamonio como una mezcla de tensioactivos se obtiene información adicional sobre las interacciones energéticas entre los componentes, lo que puede ser muy útil para predecir el efecto de diferentes contraiones en el comportamiento de agregación de los agentes tensioactivos. Esto puede ser utilizado para diseñar tensioactivos con propiedades específicas reduciendo el enfoque de ensayo y error utilizado hasta la fecha.

6.2. Materiales y métodos

Hidróxido de hexadeciltrimetilamonio (10 % en peso HTAOH en solución acuosa), ácidos 2-fluorobenzoico (2FBA), 3-fluorobenzoico (3FBA), y 4 fluorobenzoico-(4FBA) con pureza de 97% se adquirieron de Fluka y fueron utilizados como se recibieron. Tensioactivos

HTA2FB, HTA3FB, y HTA4FB fueron sintetizados por neutralización de una solución acuosa de 1% en peso HTAOH con una solución concentrada de 2FBA, 3FBA, o 4FBA, respectivamente, en acetona (grado analítico de Fermont).

La solución resultante se colocó en un baño de agua a 4 °C durante 3 días hasta que precipitó el tensioactivo; después se separó y se secó usando pentóxido de fósforo durante 1 semana. Las estructuras de HTA2FB, HTA3FB, y HTA4FB se confirmaron por espectroscopia de RMN (espectrómetro Bruker Avance DMX500). Sudán III (grado analítico) se adquirió de Carlo Erba Milano. Para la preparación de soluciones se utilizó agua grado HPLC. La solubilidad de la 3FBA 2FBA, y 4FBA se midió a 25 °C. Se prepararon soluciones acuosas sobresaturadas de cada ácido y se colocaron a 25 °C en un baño de temperatura durante una semana. Las soluciones se centrifugaron y el sobrenadante se separó y se colocó en un horno de vacío a fin de secar las muestras. Las propiedades tensioactivas de los ácidos se midieron en soluciones acuosas. Las muestras se prepararon en un intervalo de concentración de 1×10^{-4} a 1×10^{-2} mol/L en agua por dilución de una solución madre 1×10^{-2} mol/L. Estas propiedades se determinaron por tensión superficial, conductividad, y mediciones del pH a 30 °C. Se determinaron las concentraciones micelar crítica (cmc_1) y la transición esfera-a-cilindro (cmc_2) de los tensioactivos HTA2FB, HTA3FB, y HTA4FB. Las muestras de estos tensioactivos se prepararon en el intervalo de concentración de 2×10^{-5} hasta 2×10^{-2} mol/L partiendo de una solución madre de 2×10^{-2} mol/L. Estas concentraciones críticas se determinaron por tensión superficial, conductividad, viscosimetría, y mediciones de tinte de solubilización a 30, 35, 40 °C.

Las tensiones superficiales estáticas se midieron con un tensiómetro de Krüss digital Modelo K10 ST, y una placa Wilhelmy de platino con un espesor de 0.1 mm y una anchura de 19.9 mm. Las conductividades eléctricas se midieron con un conductímetro (Modelo Oakton 510) y una celda de inmersión (YSI) con constante de celda = 1 cm^{-1} . La celda fue calibrada con soluciones de KCl de conductividad conocida. Las determinaciones del pH se hicieron con un milivoltímetro y medidor de pH CRIBABB y un electrodo de vidrio Broade y James. Soluciones búfer con pH = 4.00 y 7.00 fueron utilizadas para la calibración. Se llevaron a cabo mediciones de absorción de tinte con un espectrofotómetro Lambda 11 de Perkin-Elmer UV-visible a una longitud de onda a la que se tuvo la absorción máxima detectada en una exploración de longitud

de onda. Las mediciones de viscosidad se realizaron con un viscosímetro de Ostwald automático Viscomatic MS calibrado con agua triple destilada.

Se realizaron simulaciones de dinámica molecular de moléculas de ácido 2-, 3-, 4-fluorobenzoico en agua con el AMBER10 [Case, et al., 2006] suite de simulación molecular. Después del equilibrio, se obtuvo una trayectoria de longitud 100 ps con paso de tiempo de 1 fs usando un conjunto canónico NPT con un termostato Langevin para asegurar que todo el sistema estuviera a 300 K y 1 atm. Los datos experimentales obtenidos en este trabajo se analizaron estadísticamente por el método de la varianza al menos imparcial [Mandel, 1964].

6.3. Marco teórico

Dado que los contraiones exhibieron una concentración de agregación crítica (*cac*) debido a sus propiedades de superficie activa, y el ion tensioactivo mostró concentraciones micelares críticas (*cmc*₁ y *cmc*₂), el sistema contraión-tensioactivo se analizó por la teoría de las micelas mixtas basadas en la teoría de solución regular.

La teoría solución regular ha sido ampliamente utilizada para modelar las no-idealidades termodinámicas de micelas mixtas; se ha demostrado que modela con precisión valores de concentración micelar crítica [Barzykin y Almgren, 1996] y composiciones de equilibrio monómero-micela [Eriksson *et al.*, 1985] en sistemas tensioactivos que presentan desviaciones negativas de la idealidad. Sin embargo, debe señalarse que la validez teórica del uso de la teoría de solución regular para describir mezclado no ideal en micelas mixtas de tensioactivo ha sido cuestionado [Hoffmann y Pössnecker, 1994]. Aunque esta teoría asume que el exceso de entropía de la mezcla es igual a cero, se ha demostrado que en algunas mezclas de tensioactivos esta hipótesis no es verdadera [Forster *et al.*, 1990; Osborne-Lee y Schechter, 1986]. Sin embargo, la combinación del modelo de separación pseudofase y la teoría solución normal permanece como un método muy utilizado y conveniente para el análisis de datos experimentales.

Una mezcla de dos agentes tensioactivos diferentes a y b forman micelas con la composición de X_a y X_b , en equilibrio con la solución de monómeros de la composición α_a y α_b . Estas fracciones molares son sobre una base de tensioactivo, de modo que

$$X_a + X_b = 1 \quad (6.1)$$

$$\alpha_a + \alpha_b = 1 \quad (6.2)$$

En la *cmc* [Scamehorn *et al.*, 1982]:

$$\alpha_a \gamma_{a,m} cmc_a = X_a \gamma_{a,M} cmc_{Mix} \quad (6.3)$$

$$\alpha_b \gamma_{b,m} cmc_b = X_b \gamma_{b,M} cmc_{Mix} \quad (6.4)$$

donde $\gamma_{i,m}$ y $\gamma_{i,M}$ son los coeficientes de actividad de agente tensioactivo *i* en la solución intermicellar y en micelas respectivamente, cmc_a , cmc_b y cmc_{Mix} son la *cmc* de tensioactivo puro a y b, y la mezcla. Se supone que cada agente tensioactivo en la forma de monómero está diluido lo suficiente para obedecer la ley de Henry, es decir, basándose en el estado estándar de dilución infinita, donde coeficientes de actividad de monómero de agente tensioactivo son unitarios [Minardi *et al.*, 1996]. En la aplicación de la teoría de solución regular a micelas mixtas, los coeficientes de actividad micelares están dados por [Balzhiser *et al.*, 1972]:

$$\gamma_{a,M} = \exp(\beta X_b^2) \quad (6.5)$$

$$\gamma_{b,M} = \exp(\beta X_a^2) \quad (6.6)$$

donde β es el parámetro de interacción adimensional de la teoría de solución regular (en unidades $k_B T$), k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Teóricamente, β es independiente tanto de la temperatura y la composición de micelas. Sin embargo, en la práctica β es dependiente de la temperatura [Crisantino *et al.*, 1994; Hey y Mac Taggart, 1985; Rosen y Zhao, 1983] y que a menudo depende de la composición de micelas [Treiner *et al.*, 1987; Shiloach y Blankshtein, 1998], de modo que comúnmente se utiliza un valor promedio. A pesar de estas limitaciones, el parámetro β captura cuantitativamente el grado de no idealidad en un solo número que puede ser fácilmente comparado entre los diferentes pares de tensioactivos. La naturaleza y la fuerza de la interacción entre dos agentes tensioactivos se mide por el valor del parámetro β , que es una medida del grado de no idealidad de la interacción en una micela mixta. Cuanto mayor sea el valor negativo de β , más fuerte es la interacción atractiva entre las dos moléculas de tensioactivo diferentes, y mayor es la probabilidad de un sinergismo existente entre ellas [Rosen *et al.*, 1994]. Interacciones de repulsión producen un valor β positivo y la posibilidad de antagonismo, mientras que $\beta = 0$ indica una mezcla ideal. Valores positivos de β

se producen en mezclas de agentes tensioactivos de fluorocarbono de hidrocarburos [Mukerjee y Yang, 1976]. Los valores típicos de β son +2.2 para dodecilsulfato de litio – perfluorooctanosulfonato de litio [Miyagishi *et al.*, 1985], –2.6 para el dodecil sulfato de sodio (SDS)-poli (oxietileno)₂₃ dodecileter [Treiner *et al.*, 1985], –3.9 para el sistema de SDS-polio (oxietileno)₄ dodecileter [Rubingh, 1979] y –13.2 para decilsulfato de sodio – bromuro de deciltrimetilamonio [Holland y Rubingh, 1983].

El parámetro β está relacionado con las interacciones moleculares en la micela mixta por [Treiner *et al.*, 1985]:

$$\beta = N_A(W_{aa} + W_{bb} - 2W_{ab}) \quad (6.7)$$

donde W_{aa} y W_{bb} son las energías de interacción entre las moléculas en la micela pura y W_{ab} es la interacción entre las dos especies en la micela mixta. N_A es el número de Avogadro.

El parámetro β refleja las dos contribuciones principales a la energía libre de Gibbs de formación de micelas mixtas. Estos son una contribución de energía libre asociada con las interacciones entre los grupos hidrófobos de tensioactivos a y b en el núcleo de la micela, $\beta_{\text{núcleo}}$, y una contribución electrostática β_{elec} , asociada con las interacciones electrostáticas entre los grupos hidrófilos de tensioactivos cargados a y b [Sarmoria *et al.*, 1992]:

$$\beta = \beta_{\text{núcleo}} + \beta_{\text{elec}} \quad (6.8)$$

Es de destacar que $\beta_{\text{núcleo}}$ se toma típicamente como igual a cero para mezclas de dos tensioactivos basados en hidrocarburo (o basados en fluorocarbono) [Ghogomu *et al.*, 1997; Davies, 1962], pero se ha demostrado que esto no es cierto cuando la diferencia entre las longitudes de cadena de ambos componentes de tensioactivo de la micela mixta supera un grupo metileno [Schulz *et al.*, 2006]. $\beta_{\text{núcleo}}$ es mayor que cero para una mezcla binaria de agentes tensioactivos de hidrocarburo y fluorocarbono, debido a las interacciones de repulsión en el núcleo micelar [Mukerjee y Handa, 1981; Handa y Mukerjee, 1981; Clapperton *et al.*, 1994; Burkitt *et al.*, 1988].

Se puede demostrar dentro de la teoría de la solución regular que la energía libre de mezclado está dado por;

$$\Delta G_{mix}^{exceso} = \beta RT X_a X_b \quad (6.9)$$

donde R es la constante de los gases. Los valores negativos de ΔG_{mix}^{exceso} indican la atracción entre los dos componentes en las micelas, la mayoría de los cuales pueden resultar de una disminución en la energía electrostática de las micelas. ΔG_{mix}^{exceso} es la diferencia entre la energía libre molar parcial de las micelas mixtas y la calculada de acuerdo con el comportamiento ideal, como una función de la composición de la mezcla. Se espera que esta energía dependa mucho de la densidad de carga superficial de las micelas y la fuerza iónica, y menos del tamaño y la forma de micelas [Lange y Beck, 1973; Funasaki y Hada, 1979]. El valor de $\Delta \mu_{mix}^{exceso}$ no toma en cuenta el cambio en el grado de asociación del contraión en el tensioactivo mezclando [Crisantino *et al.*, 1994; Hey y Mac Taggart, 1985; Rosen y Zhao, 1983].

El valor del parámetro β para las interacciones en una micela mixta se calcula a partir de las ecuaciones [Rubingh y Mittal, 1979]:

$$F = \frac{(X_a)^2 \text{Ln}(\alpha_a \text{cmc}_{mix} / X_a \text{cmc}_a)}{(1-X_a)^2 \text{Ln}(1-\alpha_a) \text{cmc}_{mix} / (1-X_a) \text{cmc}_b} - 1 = 0 \quad (6.10)$$

$$\beta = \frac{\text{Ln}(\alpha_a \text{cmc}_{mix} / X_a \text{cmc}_a)}{(1-X_a)^2} \quad (6.11)$$

La ecuación (6.10) se resuelve para X_a , que se sustituye entonces en la ecuación (6.11) para obtener β . Hoffmann y Pössnecker (1994) han demostrado por la expansión de error de la ecuación (6.11) que el mínimo error de β en una sola determinación es casi $0.1k_B T$. El error se incrementa fuertemente, cuando uno de los componentes en la micela domina.

La ecuación de Davies [Davies, 1962] para el cálculo de los coeficientes de actividad γ_i de iones i es:

$$\text{Log } \gamma_i = Z_i^2 \left(\frac{-A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0.15I \right) \quad (6.12)$$

donde Z_i es la valencia del ión I , A es el factor de Debye-Hückel e I la fuerza iónica. Para cada concentración de ácido fluorbenzoico, la cantidad de iones (fluorbenzoato y H^+), y la de la moléculas restantes no-ionizadas se calculan a partir de los valores de pK_a .

6.4. Resultados y discusión

6.4.1. Ácidos fluorobenzoicos

En mediciones de conductividad y pH vs concentración de soluciones acuosas (no mostradas) de los tres ácidos fluorobenzoicos las mediciones exhiben cambios de pendiente, que indican una concentración crítica, donde las moléculas de ácido comienzan a agregarse (concentración de agregación crítica, *cac*).

En la Figura 6.1 se representa la tensión superficial como función de la concentración de 2FBA. 3FBA y 4FBA exhibieron una tendencia similar.

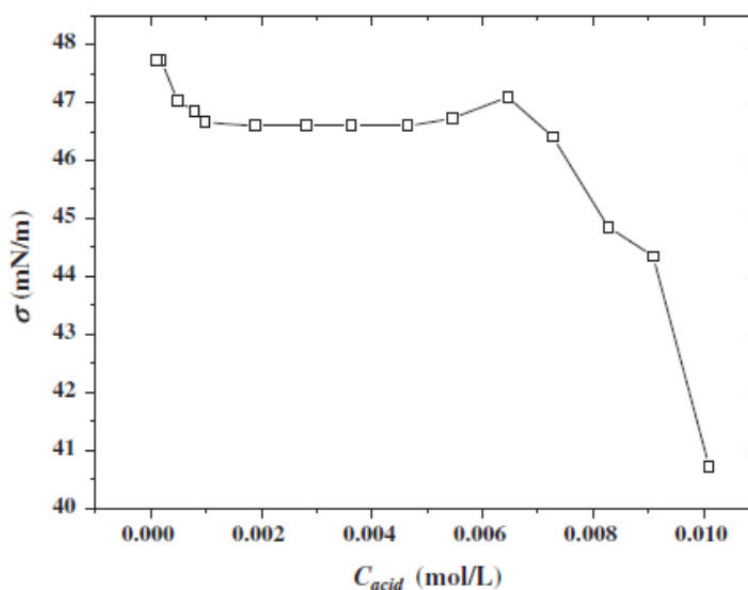


Figura 6.1. Tensión superficial vs concentración de soluciones acuosas de 2FBA a 25°C.

La tensión superficial disminuye al aumentar la concentración. Alrededor de 2.0×10^{-3} mol / L se alcanza un valor constante, lo que indica que la concentración de fluorobenzoato libre (no agregado) en la superficie es la misma que en el seno de la solución. Se representa un máximo a aproximadamente 6.0×10^{-3} mol / L (la *cac*) seguido de una disminución aguda, lo que indica un aumento en el exceso de superficie. Este aumento en el exceso de superficie (Γ) puede ser explicado mediante la suposición de que los agregados capturan moléculas no agregadas sin afectar a las adsorbidas en la interface aire / solución. Puesto que Γ es la diferencia entre la concentración de las especies adsorbibles (es decir, moléculas monoméricas) en la

superficie y en el seno de la solución, una reducción de las moléculas libres en el seno de la solución aumentará el exceso de superficie y reducirá la tensión superficial.

Como la meseta es demasiado amplia (entre 0.0010 y 0.0055 moles L⁻¹), el máximo no se puede interpretar como causado por la solubilización por micelas de impurezas muy hidrófobas, lo cual es comúnmente la causa de mínimos y máximos en gráficos de tensión superficial cerca de la *cac*. El exceso de tensioactivo adsorbido Γ en la interfaz aire-agua se calculó usando la isoterma de adsorción de Gibbs.

$$\Gamma = -\frac{1}{\nu RT} \frac{d\sigma}{d \ln a} \quad (6.13)$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, a es la actividad de soluto ($a = a_{H^+} a_{FB^-} a_{FBA}$ donde a_{H^+} , a_{FB^-} , a_{FBA} son las actividades de los iones de hidrógeno y fluorobenzoato, y del ácido no ionizado, respectivamente), y $d\sigma / d \ln a$ es la pendiente por debajo de la *cmc* en los gráficos tensión superficial vs $\ln a$. El prefactor ν se tomó como 1, ya que aparece cuando las actividades de los diferentes iones son iguales, es decir, en los electrolitos 1:1 $a_{\text{electrolito}} = a_{\pm}^2$ y entonces $\ln a = 2 \ln a_{\pm}$ [Schulz *et al.*, 1998]. El coeficiente de actividad γ_i de la especie iónica i se calculó para cada concentración utilizando la ecuación de Davies (1962), y la de las moléculas no-ionizadas se tomó como unitaria. El área ocupada por una molécula de ácido (a^S) en la interfaz aire-solución se obtiene a partir de la superficie en exceso en la *cmc* de la siguiente manera:

$$a^S = 1/N_A \Gamma_{cmc} \quad (6.14)$$

donde N_A es el número de Avogadro, y Γ_{cmc} es el exceso de superficie en la *cmc*. El valor de pKa para cada ácido se obtiene por extrapolación a $C = 0$ a partir de las curvas de pH frente a $C_{\text{ácido}}^{1/2}$ (no mostradas). El grado de ionización $\alpha (= S_M / S_m)$ como una función de la concentración se estimó a partir de la conductividad específica; S_M es la pendiente en concentraciones superiores a la concentración crítica y S_m a concentraciones más bajas. En la Tabla 6.1 se representan resultados de solubilidad, a^S , concentración crítica, pK_a, y α .

Todos los ácidos fluorobenzoicos son más fuertes que el ácido benzoico ($pK_a = 4.21$). Al igual que en los ácidos alifáticos [Kissa, 2001], cuanto más cerca esté el átomo de flúor al grupo ácido, más fuerte es el ácido debido a la inducción electronegatividad del sustituyente halógeno.

Es evidente que la solubilidad y la concentración de agregación crítica de los ácidos fluorobenzoicos siguen el orden 2FBA > 3FBA > 4FBA, aunque la *cac* para el 2FBH es mucho menor de lo esperado debido a su solubilidad. El área por molécula del ácido benzoico es 42 \AA^2 [Gusler *et al.*, 1993] o 53 \AA^2 (experimental) o 50 \AA^2 (calculada) [Kamegawa *et al.*, 2005]. El área por molécula de ácido fluorobenzoico debe ser similar y por lo tanto el área experimental superficial es demasiado grande para la superficie a ser saturada. Además, puesto que los valores de a^s experimentales no tienen diferencias estadísticas, se puede utilizar un valor medio: $a^s = 171 \pm 13 \text{ \AA}^2$. El área que hemos calculado para una molécula fluorobenzoico es 51.2 \AA^2 , lo que significa que por cada molécula de ácido fluorobenzoico adsorbido hay cerca de 62.3 \AA^2 de la superficie libre de agua. El área por molécula de agua es 9.7 \AA^2 [Schulz *et al.*, 1998]. Entonces, para cada molécula de ácido adsorbida hay cerca de 6.4 moléculas de agua. Estas corresponden a la primera capa de hidratación de acuerdo con la simulación computacional (ver líneas abajo). La ionización de los agregados disminuye con el orden 2FBA > 3FBA > 4FBA, de conformidad con la evolución de pK_a . La concentración de agregación crítica mucho más baja del compuesto 4FBA puede estar asociada al hecho de que este hidrótopo formó agregados (posiblemente micelas) y, por tanto, los átomos de flúor están más protegidos del agua y en un medio predominantemente formado por átomos de flúor, en el centro de los agregados. Esto produce una capa de Stern, compacta, lo que provoca un menor grado de ionización micelar que el de las micelas formadas por los otros dos isómeros. Los átomos de flúor en los agregados de los otros dos isómeros se mantienen en contacto, al menos parcialmente, con el agua, y en un entorno predominantemente hidrocarbonado. Esto a su vez produce en una capa de Stern, menos compacta, reduciendo de este modo el potencial eléctrico en la superficie de los agregados que conducen a un grado de ionización superior.

Tabla 6.1

Solubilidad en agua, concentración de agregación crítica (*cac*), área por molécula absorbida en la interface aire solución (a^s), constante de acidez y grado de ionización (α) de agregados para ácidos fluorobenzoicos a 25°C.

Posición del flúor	Solubilidad (mol/L)	Cac (mol/L)	a^s ($\text{Å}^2/\text{molécula}$)	pK _a	α
2	0.0343	0.00596	144 ± 46	3.31 ± 0.03	0.327
3	0.00167	0.00160	114 ± 15	3.47 ± 0.03	0.301
4	0.000157	0.0000986	156 ± 38	3.7 ± 0.3	0.244

6.4.2. Fluorobenzoatos de hexadeciltrimetilamonio

6.4.2.1. Hexadeciltrimetilamonio o-fluorobenzoato (HTA2FB)

La dependencia de la tensión superficial (σ) con el logaritmo de la concentración de tensioactivo (no mostrada) exhibe el comportamiento habitual, con un valor constante de σ por encima de la *cmc*. Los datos de absorbancia frente a la concentración de tensioactivo obtenidos a través de experimentos de solubilización en el Sudán III (Figura 6.2) muestran la aparición de los primeros agregados que son capaces de solubilizar materiales hidro-insolubles, es decir, micelas. El segundo punto de inflexión, a una concentración marcada como *cmc*₂, corresponde a un cambio estructural que da a las micelas una mayor capacidad de solubilización, que por lo general corresponde a la formación de micelas prolatas elipsoidales o en forma de varilla corta. Esto fue confirmado por un aumento en la pendiente en la Figura de la viscosidad frente a la concentración (Figura 6.3). La *cmc* también se detecta por conductividad, pero no la *cmc*₂. La Figura 6.4 muestra la dependencia de $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{extrapolada}$ como una función de la concentración de agente tensioactivo, donde $\kappa_{extrapolada}$ es la conductividad específica linealmente extrapolada a partir de los datos en una concentración muy baja (por debajo de la *cmc*). Se puede observar claramente que, excepto a 40 °C, las micelas tienen una conductividad más alta que los monómeros, lo que sucede cuando las micelas son altamente ionizadas. Esto puede ser debido a la alta solubilidad y baja hidrofobicidad del contraión, y su hidrólisis que

produce iones hidrógeno. La *cmc* y la temperatura de Krafft (T_K) también se detectan por medio de estudios de velocidad de sonido (resultados no mostrados), como $cmc = 1.42 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$ a $T_k = 24 \text{ }^\circ\text{C}$.

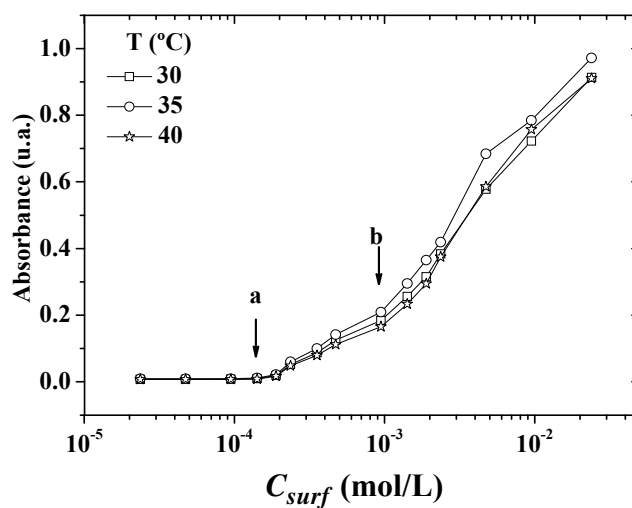


Figura 6.2. Absorbancia de Sudán III solubilizado en micelas de HTA2BF a diferentes temperaturas, los puntos a y b indican la *cmc* y *cmc*₂, respectivamente.

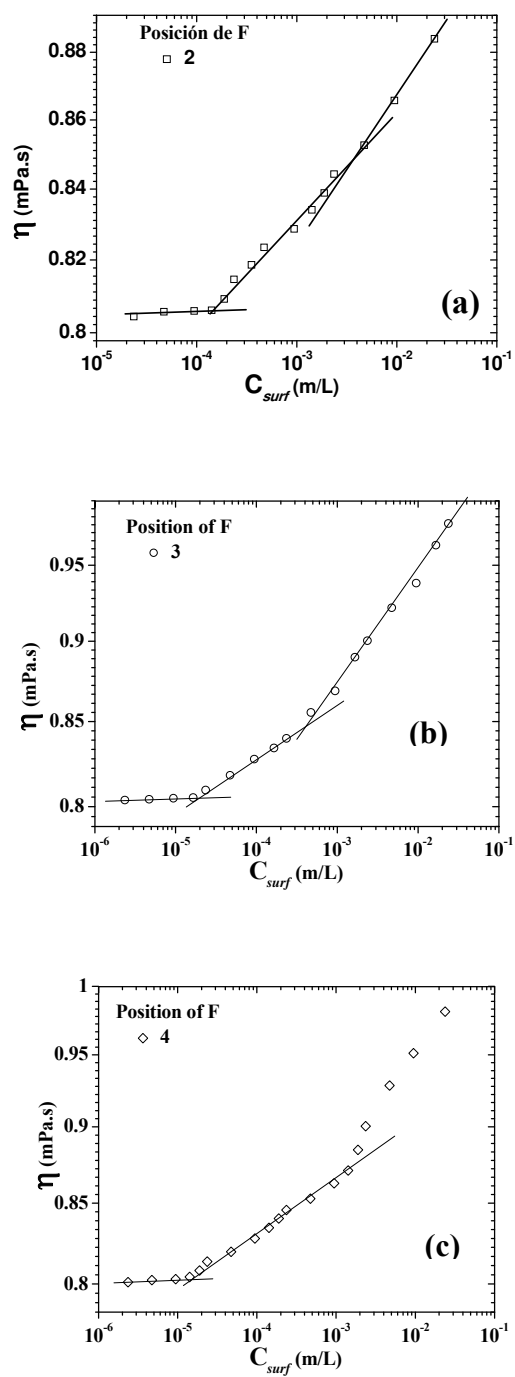


Figura 6.3. Viscosidad de soluciones acuosas de (a) HTA2FB, (b) HTA3FB y (c) HTA4FB a 30 °C

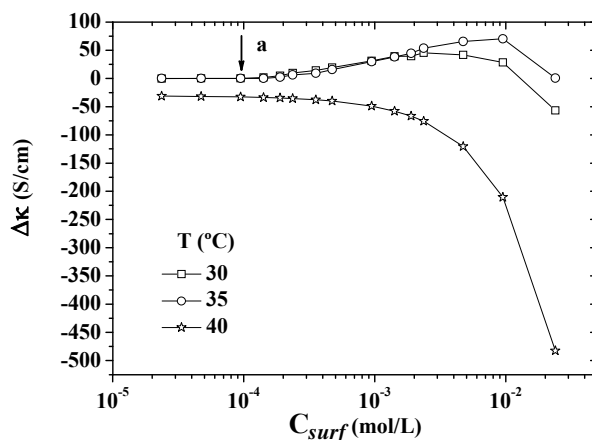


Figura 6.4. Dependencia de $\Delta\kappa$ vs. C para soluciones acuosas de HTA2FB a diferentes temperaturas. El punto a indica la cmc.

Las concentraciones críticas se muestran en la Tabla 6.2. Desde un punto de vista estadístico, las concentraciones encontradas a diferentes temperaturas no difieren significativamente, de modo que el promedio puede ser tomado como $cmc = (1.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ mol / L y $cmc_2 = (5.5 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ mol / L. Hay una diferencia entre el comportamiento de agregación de HTA2FB y la de tetradecil-trimetil-amonio 2-fluorobenzoato (TTA2FB). Este último agente tensioactivo no mostró la transición esfera-a-varilla [Vermathen *et al.*, 2002]. El origen de este comportamiento diferente se debe probablemente a una reducción del parámetro de embalaje de HTA2FB en comparación con el de TTA2FB, causado por un aumento en la longitud de cadena del ión catiónico ($I_{c,t}$).

Tabla 6.2

Concentración micelar crítica y concentración crítica de transición micelar esfera-a-barras, y punto de Krafft para los diferentes fluorbenzoatos de hexadeciltrimetilamonio como función de la temperatura.

HTA2FB				
T (°C)	cmc (mol/L)		cmc₂ (mol/L)	
30	$(1.9 \pm 0.5) \times 10^{-4}$		$(5.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	
35	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$		$(5.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	
40	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-4}$		$(5.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	
Average	$(1.72 \pm 0.22) \times 10^{-4}$		$(5.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	
T_K = 24 °C				
HTA3FB				
T (°C)	Premicelles (M)	cmc (mol/L)	cmc₂ (mol/L)	
30	$(3.2 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.7 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	
35	$(3.2 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.7 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	
40	$(2.38 \pm 0.03) \times 10^{-5}$	$(1.7 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	
Average	$(2.38 \pm 0.03) \times 10^{-5}$	$(1.7 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	
T_K = 24 °C				
HTA4FB				
T (°C)	cmc (M)	cmc₂ (mol/L)	c (mol/L)	d (mol/L)
30	$(1.83 \pm 0.12) \times 10^{-5}$	$(1.06 \pm 0.17) \times 10^{-4}$	$(2.24 \pm 0.17) \times 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$
35	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(1.065 \pm 0.17) \times 10^{-4}$	$(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$
40	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(1.07 \pm 0.15) \times 10^{-4}$	$(2.24 \pm 0.17) \times 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$
Average	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(1.07 \pm 0.03) \times 10^{-4}$	$(2.24 \pm 0.17) \times 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$
T_K = 21 °C				

6.4.2.2. Hexadeciltrimetilamonio m-fluorobenzoato (HTA3FB)

En el caso de HTA3FB, se detectan tres concentraciones críticas, tal como se muestra en la Figura 6.5. La ligera solubilización inicial se asocia a la formación de pre-micelas, posiblemente dímeros [Schulz *et al.*, 1995]. Las micelas de HTA3FB son fuertemente ionizadas en la cmc , de manera similar a las micelas de HTA2FB. Esto se puede deducir de los datos $\Delta\kappa$ frente a concentración (no mostrados). En contraste con el caso de HTA2FB, los datos σ vs $\log C$ también indican una segunda transición cmc_2 como un ligero punto de inflexión, seguido por una disminución de la tensión superficial (ver Figura 6.6). La cmc y T_K ($= 24$ °C) también son detectadas por las mediciones de velocidad del sonido, y se indica en la Tabla 6.2. Un cambio estructural de las micelas a 25 y 36 °C puede también observarse en la Figura 6.6. Como se puede ver en la Figura 6.3, esta transición se asocia a un aumento de la viscosidad, que se relaciona con la formación de micelas no esféricas. Las concentraciones críticas son estadísticamente independientes de la temperatura entre 30 y 40 °C como se ve en la Tabla 6.2. Por consiguiente, los valores medios son una concentración de formación de pre-micelas: $(2.38 \pm 0.03) \times 10^5$ mol / L, $cmc = (1.7 \pm 0.4) \times 10^4$ mol / L, y $cmc_2 = (2.12 \pm 0.02) \times 10^3$ mol / L.

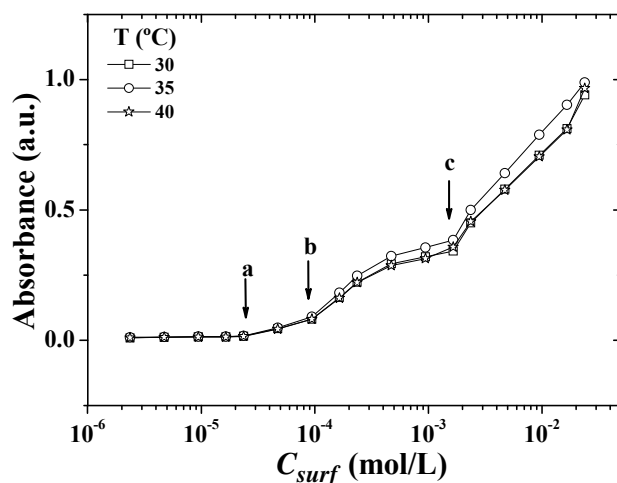


Figura 6.5. Absorbancia de soluciones acuosas de HTA3FB a diferentes temperaturas como una función de la concentración. Puntos a, b y c indican la concentración de formación de pre-micelas, la cmc y la cmc_2 , respectivamente

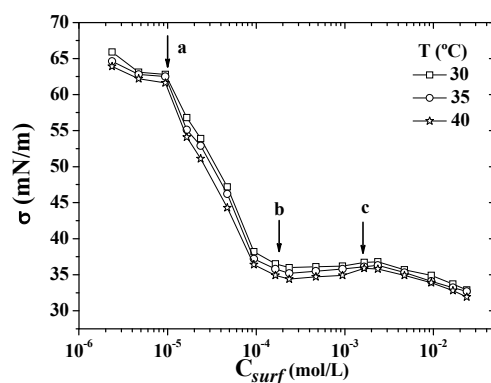


Figura 6.6. Gráfico de tensión superficial vs concentración de soluciones acuosas HTA3FB a diferentes temperaturas. Puntos *a*, *b* y *c* indican la formación de premicelas, la *cmc* y la *cmc*₂, respectivamente.

6.4.2.3. Hexadeciltrimetilamonio p-fluorobenzoato (HTA4FB)

Este compuesto se muestra el comportamiento más complicado. Hay cuatro transiciones, *a*, *b*, *c*, y *d*. Todas ellas son detectadas por mediciones de tensión superficial (Figura 6.7), mientras que su detección mediante mediciones de conductividad depende del procedimiento usado para analizar los datos. La representación $\Delta\kappa$ vs *C* (no mostrada) sólo detectó la transición *a*, mientras que la representación κ vs *C* (no se muestra) muestra *b* y *d*, y la conductividad diferencial κ/C vs *C* (Figura 6.8) muestra las cuatro transiciones. El gráfico del diagrama de velocidad del sonido ($U-U^0/U$ donde U^0 y U son la velocidad del sonido en el disolvente y en la solución, respectivamente) frente a *C* también permite la detección de las transiciones *a* y *d*. T_K (= 21 °C) se determina en el gráfico de ($U-U^0/U$ vs *T*), donde los cambios estructurales también se pueden observar en 26 y 32 °C. Las concentraciones se resumen en la Tabla 6.2.

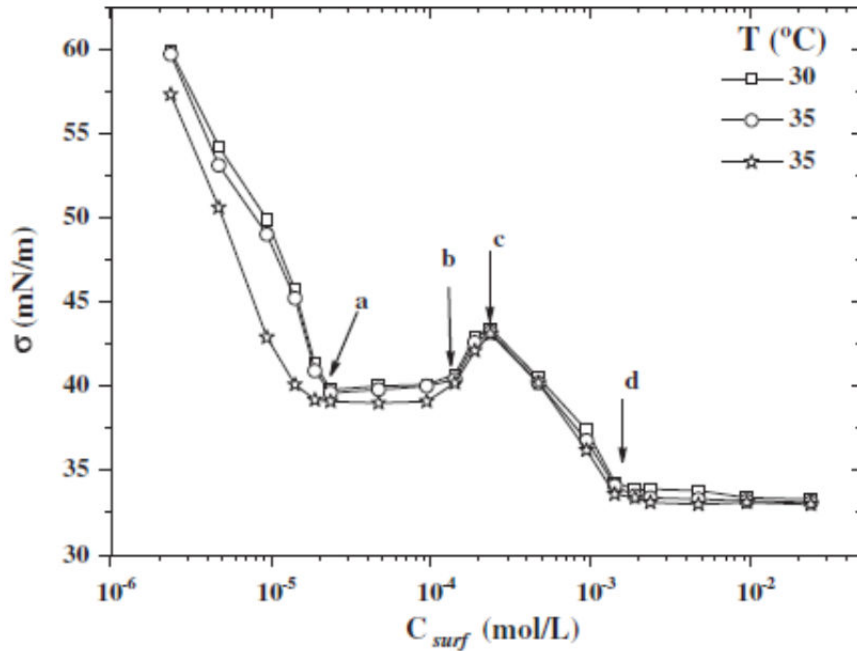


Figura 6.7. Tensión superficial vs concentración para HTA3FB a diferentes temperaturas. En la figura se indican las transiciones a - d.

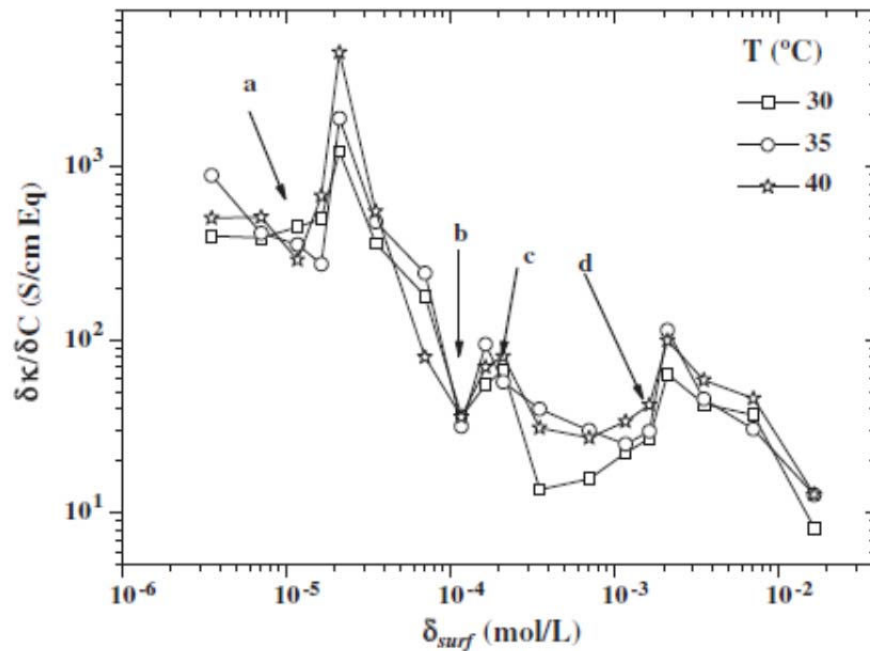
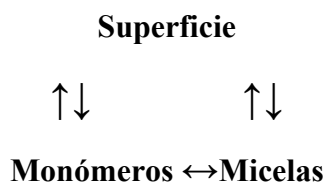


Figura 6.8. Conductividad diferencial de soluciones acuosas de HTA4FB a diferentes temperaturas. En la figura se indican las cuatro transiciones.

La transición *a* corresponde a la *cmc* y la transición *b* es debida a un cambio estructural que ocurre en la micela que produce desorción (es decir, micelas parecen ser energéticamente más favorable que la monocapa en la interfase aire / solución), por lo general ocurre cuando se forman micelas no esféricas, como se puede deducir también del aumento de la viscosidad (Figura 6.3). Esta es la segunda concentración micelar crítica *cmc*₂. En el punto *c* el sistema alcanza el equilibrio, para producir posteriormente un aumento en la adsorción y la estabilización en el punto *d*. La derivada de tensión superficial frente a $\ln a$ ($d\sigma / d\ln a$) depende del exceso de superficie $\Gamma = (C_s - C_{seno})\delta$, donde δ es la anchura de la monocapa, que se supone que es una constante; C_s es la concentración del material adsorbible en la superficie y C_{seno} la concentración en la masa o seno de la solución. Las especies adsorbibles son iones inmicelizados porque las micelas se mantienen lejos de la interfase aire / solución [Shaw, 1970]. En la zona *a* – *b*, esto significa que $\Gamma = 0$, es decir, que $C_s = C_{inmicelizado, seno}$, lo que significa que el tensioactivo añadido forma micelas. Esto no quiere decir que $C_{inmicelizado, seno}$ es constante, se puede aumentar o disminuir, cada vez que C_s cambie en la misma forma. En la parte *b* – *c*, $C_s = C_{inmicelizado, seno}$; lo que puede suceder si C_s disminuye y $C_{mon, seno}$ se mantiene constante, o si ambas disminuyen pero C_s disminuye más rápido que $C_{mon, seno}$. Esto suele suceder, si el equilibrio que se produce cuando se forman micelas:



se está moviendo hacia las micelas. Esto ocurre cuando las micelas se compactan más y la interfase agua / hidrocarburo se reduce, por lo general cuando las micelas ya no son esféricas [Tanford, 1973]. Dado que el contacto agua / hidrocarburo de las moléculas de la monocapa adsorbida en la interfase aire / solución sigue siendo constante (aproximadamente 30-40% de la longitud de la cadena [Lu *et al.*, 1993]), las micelas capturan moléculas de tensioactivo de la superficie. Si esto sucede en una proporción mayor que en el seno de la solución, entonces $\Gamma < 0$ y $d\sigma/d \ln a > 0$. Probablemente se ha logrado un nuevo equilibrio en el punto *d*, donde la superficie y el seno de la solución tienen la misma concentración de monómero, y la totalidad del tensioactivo añadido va a las micelas. Como se puede deducir de la Figura 6.8, así como de la

gráfica de $\Delta\kappa$ vs C, (no mostrada), las micelas formadas en la cmc son muy conductoras, es decir, que son fuertemente ionizadas, pero esta ionización disminuye en la cmc_2 debido a la captura de contraiones, que es otro indicador de un cambio estructural en las micelas más compactas.

Por consiguiente, en el punto b los iones HTA^+ , así como contraiones son retirados de la monocapa superficial, modificando la estructura y el tamaño de las micelas esféricas, que se transforman en micelas no esféricas en la proximidad del punto d . Por otro lado, en los primeros pasos de agregación, estas micelas no esféricas son bastante conductoras como se puede ver por el aumento de κ que tiene lugar en el punto d .

Las curvas de viscosidad de las soluciones HTA4FB (Figura 6.3) indican dos cambios, uno en una concentración muy baja y otro en la cmc , sin embargo, no se observa el fuerte cambio correspondiente a cmc_2 . Esto implica que el cambio estructural probablemente no implica la formación de micelas cilíndricas muy alargadas (en forma de varilla) pero si micelas elipsoidales con un comportamiento hidrodinámico que no es muy diferente del comportamiento de las esferas, cuando el cociente entre el radio mayor y menor del elipsoide es menor que 2 [Missel *et al.*, 1983], posiblemente debido a una mayor inclusión de los contraiones. Los otros dos agentes tensioactivos muestran un comportamiento similar, pero no se muestran. Todas las concentraciones se indican en la Tabla 6.2.

Dado que las concentraciones críticas no mostraron ninguna diferencia en el intervalo de temperaturas estudiado, se han incluido los valores medios calculados con el método de estimación lineal de varianza menos imparcial [Mandel, 1964]. Los valores son: $cmc_1 = (2.0 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ mol / L}$; $cmc_2 = (1.07 \pm 0.03) \times 10^4 \text{ mol / L}$; punto c: $(2.24 \pm 0.17) \times 10^4 \text{ mol / L}$, punto d: $(1.8 \pm 0.3) \times 10^3 \text{ mol / L}$.

La relación entre la solubilidad del contraión y las concentraciones críticas cmc_1 y cmc_2 de sus sales con hexadeciltrimetilamonio muestran que el contraión menos soluble (p-fluorobenzoato) corresponde a las concentraciones críticas de menor importancia de la sal anfífila correspondiente.

Al igual que en los tres sistemas acuosos TTA4FB [Vermathen *et al.*, 2002], el HTA3FB y HTA4FB tienen valores similares de cmc , que son aproximadamente un orden de magnitud menor que la del HTA2FB. Del mismo modo para todos los tensioactivos el valor cmc_2 es

aproximadamente un orden de magnitud mayor que la *cmc*. Sin embargo, HTA2FB muestra un valor de *cmc*₂, esta es una diferencia del comportamiento de TTA2FB, el cual forma micelas esféricas en todo el rango de concentración estudiado [Vermathen *et al.*, 2002]. La razón de esta diferencia puede ser el aumento de la $l_{c,t}$ desde iones TTA⁺ a HTA⁺, que a su vez reduce el parámetro embalaje *P* y favorece la formación de micelas de tipo varilla.

6.4.3. Área por molécula adsorbida en la interfase aire / solución

La Tabla 6.3 muestra el área por molécula adsorbida en la interfase aire / solución y cerca de la *cmc*. El área se incrementa en el orden *orto* < *meta* < *para*. El área de HTA2FB y HTA3FB aumenta cuando se eleva la temperatura, como se esperaba debido a la expansión térmica sencilla. Sin embargo, lo contrario sucede con HTA4FB, lo que puede indicar un efecto de deshidratación muy pronunciado o la inclusión del contraíón en la monocapa entre los grupos de cabeza del ion tensioactivo. La posibilidad de mayor deshidratación en el compuesto *para* ha sido confirmado por la simulación computacional (ver líneas abajo). El área por molécula de los compuestos de trimetilamonio es de este orden (bromuro de tetradeciltrimetilamonio, TTAB a 30 °C: $a^s = 61 \text{ \AA}^2$, [Rosen y en Mittal, 1979], cloruro hexadeciltrimetilamonio, HTAC a 25 °C, $a^s = 49 \text{ \AA}^2$, [Rosen, 1976]).

El mayor valor de a^s para las sales estudiadas puede ser debido a la inclusión de los contraíones, que son de superficie activa (las soluciones diluidas muestran en general una tensión superficial de al menos 27 nm/m por debajo de la del agua pura). Esto puede explicar por qué la sal con el contraíón menos soluble tiene el mayor valor de a^s , porque este contraíón es incluido en la monocapa en una cantidad mayor que los otros isómeros. El valor de a^s ha sido considerado como la suma de las contribuciones del contraíón adsorbido y del ion de superficie activa:

$$a^s = a_{Ci}^s X_{Ci}^s + a_{CTA}^s X_{HTA}^s \quad (6.15)$$

donde a_{Ci}^s y a_{CTA}^s son las áreas por molécula adsorbida de los contraíones ($171 \pm 13 \text{ \AA}^2$) y los iones de HTA⁺ (para HTAB se consideró que es de 49 \AA^2 [Rosen, 1976]), X_{Ci}^s y X_{HTA}^s son las fracciones molares de ambos componentes (sin tomar en cuenta el agua) en la interfaz de aire / solución. De acuerdo con esta relación, la composición a 30 °C de las interfaces es HTA2FB: $X_{Ci}^s = 0.063 \pm 0.005$; CTA3FB: $X_{Ci}^s = 0.19 \pm 0.02$; CTA4FB: $X_{Ci}^s = 0.41 \pm 0.03$, que muestra

que X_{Ci}^S aumenta cuando la solubilidad del contraión disminuye (y, en consecuencia aumentando la hidrofobicidad).

6.4.4. Eficiencia de superficie-activa de los agentes tensioactivos

Una manera de medir la eficiencia en la reducción de la tensión superficial de los agentes tensioactivos es medir $pC_{\pi=20}$, es decir, la concentración donde la presión de la superficie $\pi = 20$ mN / m, que se muestra en la Tabla 6.4. Cuanto más alto sea $pC_{\pi=20}$, mayor superficie-activa (es decir, más hidrófobo) presenta el agente tensioactivo. Como se puede ser visto, la relación de hidrofobicidad es *para* > *meta* > *orto*. Además de $pC_{\pi=20}$ se reduce con un aumento en la temperatura, pero a 35 °C esta dependencia es muy pequeña.

6.5. Aplicación de la teoría micelas mixtas

Los agregados de los tres compuestos se analizaron como micelas mixtas con el modelo de Rubingh. Se consideró que los agregados se formen con bromuro de hexadecil-trimetilamonio (HTAB o CTAB) con $cmc = 0.0009$ mol / L y los diferentes ácidos, todos con una proporción de HTA^+ en la mezcla total de tensioactivos $\alpha_{HTA^+} = 0.5$. Dado que el modelo se basa en la formación de micelas considerada como una separación de fases, la naturaleza exacta de los agregados de los contraiones no es importante. Para HTA2FB y HTA3FB las micelas son ligeramente más ricas en iones HTA^+ que la mezcla de agente tensioactivo en general (las fracciones molares de HTA^+ en la micela y en la mezcla general son $X_{HTA} = 0.517$ y 0.515 , respectivamente), mientras que para micelas de HTA4FB hay un exceso de hidrófobo: $X_{HTA} = 0.413$. El parámetro de interacción β es negativo lo que indica una interacción atractiva. Es casi lo mismo para HTA2FB y HTA3FB (-6.94 y $-6.90 k_B T$, respectivamente) y similar a la de otras mezclas catanionicas, pero para HTA4FB es $-10.6 k_B T$, lo que indica una interacción mucho más fuerte. Puesto que puede, se presumirá que la contribución interacción electrostática al parámetro de interacción (β_{elec}) es aproximadamente el mismo para todos los isómeros, la diferencia entre β 's para los isómeros *orto* y *meta* y el de p-fluorobenzoato ($\sim -3.7 k_B T$) se puede atribuir a una estabilización extra en el núcleo hidrofóbico de las micelas (es decir, un aporte extra $\beta_{núcleo}$).

6.6. Simulación por computadora

La función de distribución radial (RDF) o función de correlación par, $g(r)$, es una manera útil para describir la distribución molecular de un sistema, particularmente de líquidos, en trayectorias obtenidas de simulaciones de dinámica molecular (MD). La RDF proporciona la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de otra partícula. La asociación de los tres isómeros fluorobenzoato con moléculas de agua puede ser analizada discutiendo sobre la RDF de los átomos de oxígeno en agua-flúor, $g_{F-O}(r)$ (Figura 6.9). Usando la expresión $4\pi r^2 \rho g(r) \delta r$, se puede calcular el número de partículas las partículas en la capa esférica de volumen $4\pi r^2 \rho \delta r$. La Figura 6.9 muestra las moléculas de agua alrededor de las moléculas de ácido fluorobenzoato como función de la distancia y la posición del flúor y la integral de la RDF en el inserto. Como se puede ver, la primera capa de hidratación alrededor de la molécula 2FBA está más lejos que en los otros dos isómeros. El contenido de agua en la primer capa de hidratación (entre 3 y 3.5 Å) es similar para 4FBA y 3FBA, y menor alrededor de 2FBA, y estas moléculas de agua están más distantes del átomo de F en esta molécula del ácido.

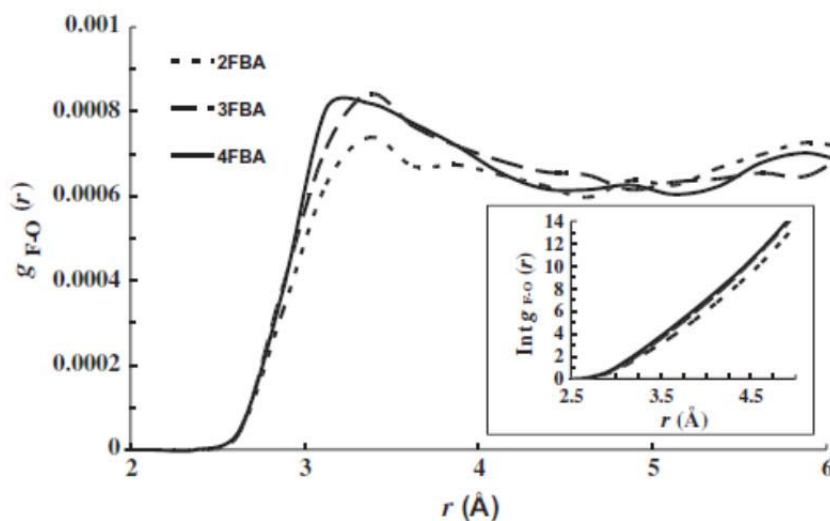


Figura 6.9. Distribución de moléculas de agua alrededor de las moléculas de ácido fluorobenzoico en función de la distancia y posición del flúor. Inserto: número de moléculas de agua en la carcasa esférica.

La distribución de hidratación alrededor de los isómeros 3FBA y 4FBA es similar, lo que puede explicar que la cmc_1 y cmc_2 de ambos HTA3FB y HTA4FB sean casi las mismas. El efecto hidrófobo [Tanford, 1973; Hummer, *et al.*, 2000] explica la baja solubilidad en agua y la

tendencia a la agregación de moléculas no polares en agua mediante la formación de estructuras acuosas muy estructuradas con enlaces de hidrógeno alrededor de las estructuras de estas moléculas. Estas estructuras tienen baja entropía y la expulsión de las moléculas no polares aumenta la entropía del sistema por reducción del orden de las moléculas de agua perteneciente a la capa de hidratación hidrofóbica. Por lo tanto, es un proceso de formación de micelas impulsado por entropía como se verifica con los diferentes sistemas de agentes tensioactivos [Grossmaire *et al.*, 2002; Metha *et al.*, 2005; Matsuoka *et al.*, 1993]. Entonces, el 4FBA, el cual está más fuertemente hidratado, es el isómero más hidrófobo, y el 2FBA, el cual está menos hidratado, es el isómero menos hidrófobo, tal como se revela por el orden de la solubilidad y concentración de agregación crítica (*cac*) (Tabla 6.1). Esto también se refleja en la influencia de contraiones en las propiedades de tensioactivos HTA-nFB: el orden es seguido en la tendencia a migrar a la interface aire/solución, tal como se revela por los valores $pC_{\pi=20}$ (Tabla 6.4) y los valores a^s (Tabla 6.3) [Landazuri *et al.*, 2012], como se explicó antes.

Aunque la micelización es un proceso impulsado por entropía, la termodinámica no explica totalmente las características de este proceso de agregación [Vermathen *et al.*, 2002; Rakitin y Pack, 2005]. Con frecuencia, los efectos estéricos deben ser considerados. En los sistemas HTA-FB, el bajo valor de cmc_1 del HTA4FB puede ser causado por el incremento del efecto hidrófobo, pero una contribución estérica de la estructura contraión puede también influir. El átomo de flúor y el anillo de arilo de 3FBA y 4FBA pueden ser incluidos en la empalizada de colas HTA⁺, como sugiere Vermathen *et al.* (2002), reduciendo la interfaz hidrocarburos/agua en la superficie micelar. Tanto el anillo de arilo como el átomo de flúor están en un medio predominantemente no polar [Vermathen *et al.*, 2002]. En el caso de HTA2FB, probablemente, el átomo de flúor se mantuvo cerca de la superficie dando una capa de Stern menos compacta por intercalación entre los grupos de cabeza opuestamente cargados [Case *et al.*, 2006]. Esto reduce la atracción electrostática entre trimetilamonio y los grupos carboxilato y aumenta el contacto hidrocarburo/agua en la superficie de las micelas. Las diferencias en los valores cmc_2 pueden surgir de los mismos impedimentos estéricos, ya que la superficie por surfactante micelizado en micelas cilíndricas es menor que en las esféricas. En resumen, la simulación computacional de la hidratación ácidos fluorobenzoicos da una explicación de los diferentes comportamientos de ambos, los hidrótrofos puros y sus sales de hexadeciltrimetilamonio en agua.

Tabla 6.3

Área por molécula de fluorobenzoatos de hexadecyltrimetilammonio adsorbida en función de la posición del flúor y temperatura.

Contraión	Temperatura (°C)	a^s (Å ² /molécula)
2FB⁻	30	56.7
	35	62.6
	40	66.2
3FB⁻	30	72.7
	35	73.1
	40	73.8
4FB⁻	30	99.1
	35	98.8
	40	79.9

Tabla 6.4

Eficiencia en la reducción de tensión superficial en los tensioactivos en función de la temperatura y la posición del flúor en el contraión.

$pC_{\pi=20}$	T (°C)		
	30	35	40
2	4.92	4.34	4.35
3	5.36	4.54	4.56
4	6.27	5.13	5.29

6.7. Conclusiones

Los compuestos HTAFB muestran un comportamiento de micelización normal. Las micelas experimentan un ligero cambio estructural a altas concentraciones. Inicialmente, las

micelas están fuertemente ionizadas, como se indica por el aumento de su conductividad por encima de la *cmc*. Al aumentar la concentración, las micelas capturan contraiones y su conductividad se reduce. La *cmc* no parece ser notablemente afectado por la temperatura en el intervalo estudiado. Los contraiones son también de superficie activa, con su propia concentración de agregación crítica, de manera que los sistemas se puede considerar similar a una mezcla catanionica 1:1 y tienen un valor β típico de este tipo de mezclas de agentes tensioactivos.

De los tres contraiones, el ácido 2FBA es el más soluble y el de menor superficie activa, con lo que las micelas con HTA⁺ son típicas. Esto es consistente con el hecho de que HTA2FB es el menos hidrófobo de los tres tensioactivos estudiados (tiene el valor más bajo de $pC_{\pi=20}$). El área por molécula adsorbida de HTA2FB en la interfase aire/solución es sólo ligeramente mayor que la de otros tensioactivos solubles alquiltrimetilamonio y tiene una baja proporción de contraiones incorporados en la interfaz ($X_{Ci}^S = 0.063 \pm 0.005$). El sistema HTA2FB acuoso presenta formación de micelas cilíndricas que difiere del comportamiento del tensioactivo TTA2FB [Vermathen, *et al.*, 2002]. Esto es probablemente debido a la disminución del parámetro de embalaje por el aumento de la longitud de cadena del tensioactivo catiónico.

El área de HTA3FB por molécula adsorbida en la interfase aire/solución es ligeramente mayor, como lo es su actividad superficial ($pC_{\pi=20}$), lo que refleja la mayor hidrofobicidad y solubilidad menor del contraión, lo que resulta en una mayor proporción de contraiones en la superficie ($X_{Ci}^S = 0.19 \pm 0.02$). HTA4FB tiene como mayor a^s , superior $pC_{\pi=20}$, y un comportamiento menos convencional de la dependencia de la tensión superficial con la concentración. El contraión tiene una concentración de agregación crítica mucho más pequeña que la de los otros isómeros, que puede inducir la formación de micelas mixtas. Dado que el valor del parámetro de interacción β es $\sim -3.7 k_{\beta}T$ más altos que los de los otros isómeros, es razonable suponer que la estabilización adicional se debe a un aumento en el componente de interacción micelar del núcleo, $\beta_{\text{núcleo}}$. Esta diferencia en HTA4FB puede surgir de la posibilidad de alojar el átomo de flúor en el núcleo de hidrocarburo de la micela lejos de agua, dando una estructura de micelas más compacto. Sin embargo, en el compuesto HTA2FB el embalaje es menos eficaz, como se sugiere por las propiedades de la monocapa en la interfase aire-solución. El embalaje de HTA3FB es similar, pero ligeramente menos compacta que en el tensioactivo

HTA4FB, como se refleja en un valor ligeramente superior a la *cmc*. Esto es consistente con los hallazgos de Vermathen *et al.* (2002), basada en RMN en micelas de TTA4FB, lo que indica que el átomo de flúor de los isómeros meta-y para- están más inmersos en la empalizada micelar que la del orto-fluorobenzoato, como se puede ver en la Figura 7 de la obra de Vermathen *et al.* (2002).

Las simulaciones computacionales indican que la hidratación de 4FBA y 3FBA es más estrecha que la del isómero orto, produciendo así una entropía más favorable para la formación de micelas que es revelado por un menor *cmc*, mayor insolubilidad, y superior $pC_{\pi=20}$. Además, la inclusión del grupo hidrocarburo p-fluorobenzoato producirá una mejor alianza entre colas HTA⁺ y menor contacto agua/hidrocarburo en la superficie de las micelas.

Los resultados de este trabajo sugieren que la diferencia de comportamiento es una combinación de la diferencia de entropía de micelización del contraíón y efectos estéricos de la inclusión de los contraiones en la empalizada micelar. Los isómeros que liberan más moléculas de agua en la formación de micelas y con inclusión mejor y más fuerte en la empalizada micelar reduciendo el área de contacto micela hidrocarburo-agua producirán las micelas más estables, con una *cmc* inferior y una mayor posibilidad de formar micelas cilíndricas. Estas condiciones pueden ser utilizadas para facilitar los diferentes tipos de diseño de micelas reduciendo el enfoque de ensayo y error utilizado actualmente. Sin embargo, el efecto particular del cambio en la posición del sustituyente en la formación de micelas de este tipo de tensioactivos es causado por una serie de factores, además de los mencionados anteriormente [Case *et al.*, 2006]. Vermathen *et al.* (2002) encontró diferencias en la orientación de fluorobenzoatos, diferentes en micelas mixtas, y la propensión a adoptar una conformación plana (es decir, con el grupo carboxilato en el plano del anillo aromático) por el fluorobenzoato [Rakitin y Pack, 2005]. En este caso, los iones 3FB y 4FB permiten la rotación del grupo $-\text{COO}^-$ para adoptar una conformación plana, lo que favorece la interacción hidrofóbica entre los grupos metileno tensioactivos catiónicos y el anillo aromático del anión, facilitando así la formación de micelas más compactas. El átomo de flúor de 2FB produce una barrera mayor para la rotación del grupo $-\text{COO}^-$ que impide la adopción de una conformación planar y reduce la interacción hidrofóbica entre los componentes de las micelas.

Como se describe en la sección de Introducción, una gran variedad de benzoatos sustituidos muestran el mismo comportamiento cuando se utiliza como contraiones, dependiendo de la posición de los grupos en el anillo aromático [Iyer, *et al.*, 1987; Smith, *et al.*, 1994; Lu, *et al.*, 1998; Magid, *et al.*, 1997; Kreke, *et al.*, 1996; Carver, *et al.*, 1996; Bijma y Engberts, 1997; Bijma, *et al.*, 1998; Buwalda, *et al.*, 2000; Gravsholt, 1976; Olsson, *et al.*, 1986; Vermathen, *et al.*, 2002; Hodgdon y. Kaler, 2007; Alfaro, *et al.*, 2010; Soltero, *et al.*, 1995; Soltero, *et al.*, 1996; Soltero, *et al.*, 1999; Hassan, *et al.*, 1996; Soltero, *et al.*, 2007; Salkar, *et al.*, 1996; Johnson y Olofsson, 1985; Bachofer y Simonis, 1996; Bachofer, *et al.*, 1991]. El análisis anterior puede aplicarse a estos contraiones para explicar las propiedades de estos sistemas.

6.8. Bibliografía

- Abdel-Rahem R., Gradzielski M., Hoffmann H., *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 288, 570.
- Alfaro J., Landázuri G., González-Álvarez A., Macías E.R., Fernandez V.V.A., Schulz P.C., Rodríguez J.L., Soltero J.F.A., *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 351, 171.
- Alfaro J., Tesis Doctoral, Universidad de Guadalajara, **2010**.
- Bachofer S.J., Simonis U., *Langmuir* **1996**, 12, 1744.
- Bachofer S.J., Simonis U., Nowicki T.A., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 480.
- Balzhiser R.E., Samuels M.R., Eliassen J.D., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., **1972**, chap 9.
- Barzykin A.V., Almgren M., *Langmuir*, **1996**, 12, 4672.
- Berlot I., Chevalier Y., Coche-Guérente L., Labbé P., Moutet J.C., *Prog. Coll. Polym. Sci.* **2004**, 123, 31-35.
- Bijma K., Blandamer M.J., Engberts J.B.F.N., *Langmuir* **1998**, 14, 79.
- Bijma K., Engberts J.B.F.N., *Langmuir* **1997**, 13, 4843.
- Brown W., Johansson K., Almgren M., *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5888.
- Burkitt S.J., Ingram B.T., Ottewill R.H., *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, **1988**, 76, 247.
- Buwalda R.T., Stuart M.C.A., Engberts J.B.F.N., *Langmuir* **2000**, 16, 6780.
- Carvajal F., González A., Vega J. R., Valdez D., Fernández V.V.A., Macías E.R., Soltero J.F.A., *J. Surfact Deterg.* **2011**, 14, 269.
- Carver M., Smith T.L., Gee J.C., Delichere A., Caponetti E., Magid L.J., *Langmuir* **1996**, 12, 691.
- Case D.A., Darden T.A., Cheatham I.T.E., Simmerling C.L., Wang J., Duke R.E., Luo R., Merz K.M., Pearlman D.A., Crowley M., Walker R.C., Zhang W., Wang B., Hayik S., Roitberg A., Seabra G., Wong K.F., Paesani F., Wu X., Brozell S., Tsui V., Gohlke H., Yang L.,

- Tan C., Mongan J., Hornak V., Cui G., Beroza P., Mathew D.H., Schafmeister C., Ross W.S., Kollman P.A., AMBER 10, University of California, San Francisco, CA, **2006**.
- Clapperton R.M., Ottewill R.H., Ingram B.T., *Langmuir*, **1994**, 10, 51.
- Crisantino R., De Lisi R., Miloto S., *J. Solution Chem.* **1994**, 23, 639.
- Davies C.W., *Ion Association*, Butterworths, London, **1962**. p. 41.
- Davies C.W., "Ion Association", Butterworths, London, **1962**, p. 41
- Eriksson J.C., Ljunggren S., Henriksson U., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1985**, 81, 833.
- Forster T., von Rybinski W., Schwuger M.J., *Tenside Surf. Deterg.* **1990**, 27, 254.
- Funasaki N., Hada S., *J. Phys. Chem., Faraday Trans 1*, **1979**, 83, 2471.
- Ghogomu M., Bourouka M., Dellacherie J., Balesdent D., Dirand M., *Thermochim. Acta*, **1997**, 306, 69.
- Gravsholt S., *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, 57, 575.
- Grossmaire L., Chorro M., Chorro C., Partyka S., Zana R., *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 246, 175.
- Gusler G.M., Browne T.E., Cohen Y., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 2727.
- Handa T., Mukerjee P., *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3916.
- Hassan P.A., Raghavan S.R., Kaler E.W., *Langmuir* **2002**, 18, 2543.
- Hassan P.A., Valaulikar B.S., Manohar C., Kern F., Bourdieu L., Candau S.J., *Langmuir* **1996**, 12, 4350.
- Hassan P.A., Yakhmi J.V., *Langmuir* **2000**, 16, 7187.
- Hey M.J., Mac Taggart J.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1985**, 81, 207.
- Hodgdon T.K., Kaler E.W., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, 12, 121.

- Hoffmann H., Pössnecker G., *Langmuir*, **1994**, 10, 381.
- Holland P.M., Rubingh D.N., *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 1984.
- Hummer G., Garde S., García A.E., Pratt L.R., *Chem. Phys.* **2000**, 258, 349.
- Imae T., Kohsaka T., *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10030.
- Israelachvili N., Mitchel D.J., Ninham B.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1976**, 2, (72), 1525.
- Iyer R.M., Rao U.R.K., Manohar C., Valauikar B.S., *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3286.
- Johnson I., Olofsson G., *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 106, 222.
- Kamegawa K., Nishikubo K., Kodama M., Adachi Y., Yoshida H., *Colloids Surf. A* **2005**, 234, 31.
- Kissa E., *Fluorinated Surfactants and Repellents Surfactant Science Series*, second ed., Marcel Dekker, Inc, New York and Bassel, **2001**, pp. 88–89.
- Koparkar Y.P., Gaikar V.G., *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 800.
- Kreke P.J., Magid L.J., Gee J.C., *Langmuir* **1996**, 12, 699.
- Landazuri G., Alvarez J., Carvajal F., Macías E.R., González-Álvarez A., Schulz E.P., Frechero M., Rodríguez J.L., Minardi R., Schulz P.C., Soltero J.F.A., *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 370, 86–93.
- Lange H., Beck K.H., *Kolloid Z. Polym.*, **1973**, 251, 424.
- Lee J.W., Lee S.C., Acharya G., Chang C.J., Park K., *Pharm. Res.* **2003**, 20, 1022.
- Lu B., Li X., Scriven L.E., Davis H.T., Talmon Y., Zakin J.L., *Langmuir* **1998**, 14, 8.
- Lu J.R., Simister E.A., Thomas R.K., Penfold J., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6024.
- Magid L.J., Han Z., Warr G.G., Cassidy M.A., Butler P.D., Hamilton W.A., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7919.
- Magid L.J., *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4064.

- Mandel J., *Statistical Analysis of Experimental Data*, Interscience, New York, **1964**.
- Manohar C., Rao U.R.K., Valaulikar B.S., Iyer R.M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 379.
- Matsuoka K., Moroi Y., Saito M., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13006.
- Metha S.K., Bhasin K.K., Chauhan R., Dham S., *Colloids Surf. A* **2005**, 255, 153.
- Minardi R.M., Schulz P.C., Vuano B., *Colloid Polym. Sci.*, **1996**, 274, 669.
- Missel P.J., Mazer N.A., Benedek G.B., Carey M.C., *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1264.
- Miyagishi J.H., Ishibai Y., Asakawa T., Nishida M., *J. Colloid Interface Sci.*, **1985**, 103, 164.
- Mukerjee P., Handa T., *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2298.
- Mukerjee P., Yang A., *J. Phys. Chem.*, **1976**, 89, 1388.
- Neuberg C., *Biochem. Z.* **1916a**, 76, 107.
- Neuberg C., *J. Chem. Soc.* **1916b**, 110, 555.
- Ohlendorf D., Interthal W., Hoffmann H., *Rheol. Acta* **1986**, 25, 468.
- Olsson U., Söderman O., Guering P., *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5223.
- Osborne-Lee I.W., Schechter R.S., *J.F. in Scamehorn*, Ed. Phenomena in Mixed Surfactant Systems, ACS Symp Series 311, ACS, Washington DC, p. 30, **1986**.
- Rakitin A.R., Pack G.R., *Langmuir* **2005**, 21, 837.
- Rao U.R.K., Manohar C., Valaulikar B.S., Iyer R.M., *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3286.
- Rehage H., Hoffmann H., *Mol. Phys.* **1991**, 74, 933.
- Rosen M.J., en Mittal K.L., *Solution Chemistry of Surfactants*, Plenum Press, New York, **1979**.
p. 45.
- Rosen M.J., Gao T., Nakatsuji Y., Masuyama A., *Colloids Surf. A*, **1994**, 88, 1.
- Rosen M.J., *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, 56–2, 320.

- Rosen M.J., Zhao F., *J. Colloid Interface Sci.*, **1983**, 95, 443.
- Rubingh D.N., in Mittal K.L., Ed., *Solution Chemistry of Surfactants*, vol. 1 Plenum Press, New York, **1979**, p. 337.
- Salkar R.A., Hassan P.A., Samant S.D., Valaulikar B.S., Kumar V.V., Kern F., Candau S.J., Manohar C.J., *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1223.
- Sarmoria C., Puvvada S., Blankschtein D., *Langmuir*, **1992**, 8, 2690.
- Scamehorn J.F., Schechter R.S., Wade W.H., *J. Disp. Sci. Technol.* **1982**, 3, 261.
- Schulz P.C., Minardi R.M., Gschaidner de Ferreira M.E., Vuano B., *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 52.
- Schulz P.C., Morini M.A., Minardi R.M., Puig J.E., *Colloid Polym. Sci.* **1995**, 273, 959.
- Schulz P.C., Rodríguez J.L., Minardi R.M., Sierra M.B., Morini M.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 303, 264.
- Shaw D.J., *Introduction to Surface and Colloid Chemistry*, Ed. Alhambra, Madrid, **1970** (in Spanish).
- Shikata T., Hirata H., Kotaka K., *Langmuir* **1988**, 4, 354.
- Shikata T., Hirata H., Kotaka K., *Langmuir* **1989**, 5, 398.
- Shiloach A., Blankschtein D., *Langmuir*, **1998**, 14, 1618, and references therein
- Smith B.C., Chou L.C., Zakin J.L., *J. Rheol.* **1994**, 38, 73.
- Soltero J.F.A., Alvarez J.G., Fernandez V.V.A., Tepale N., Bautista F., Macías E.R., Pérez-López J.H., Schulz P.C., Manero O., Solans C., Puig J.E., *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 312, 130.
- Soltero J.F.A., Puig J.E., Bautista F., O. Manero, *Langmuir* 15 (1999) 1604.
- Soltero J.F.A., Puig J.E., Manero O., *Langmuir* **1996**, 12, 2654.

Soltero J.F.A., Puig J.E., Manero O., Schulz P.C., *Langmuir* **1995**, 11, 3337.

Soltero J.F.A., Alvarez J.G., Fernandez V.V.A., Tepale N., Bautista F., Macías E.R., Pérez-López J.H., Schulz P.C., Manero O., Solans C., Puig J.E., *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 312, 130.

Soltero J.F.A., Puig J.E., Bautista F., Manero O., *Langmuir* **1999**, 15, 1604.

Tanford C., *The Hydrophobic Effect*, first ed., Wiley, New York, **1973**.

Treiner C., Amar Khodja A., Fromon M., *Langmuir*, **1987**, 3, 729.

Treiner C., Vaution C., Mirallesv, Puiseux F., *Colloids Surf.* **1985**, 14, 285.

Underwood A.L., Anacker E.W., *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 106, 86.

Underwood A.L., Anacker E.W., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2390.

Vermathen M., Stiles P., Bachofer S.J., Simonis U., *Langmuir* **2002**, 18, 1030.

Vlachy N., Drechsler M., J.M. Verbavatz, D. Touraud, W. Kunz, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 319, 542.

Zana R., in: D.N. Rubingh, P.M. Holland (Eds.), *Cationic Surfactants. Physical Chemistry, Surfactant Science Series*, vol. 37, Decker, New York, **1991**.

CAPÍTULO 7
Espesamiento al corte del
sistema CTA-n-
Fluorobenzoato/Agua

En esta sección se presentan los resultados experimentales para el sistema CTAnFB/agua, siendo n la sustitución del flúor en las posiciones orto (F:1), meta (F:2) y para (F:3), a bajas concentraciones (entre 1 y 10 % en peso) que determinan el intervalo de concentraciones a las cuales estos sistemas presentan espesamiento al corte. Se deseaba determinar el efecto de la posición de sustitución del flúor en el contraíón de la molécula del tensioactivo y se encontró que los tensioactivos CTAMetaFB y CTAParaFB exhiben espesamiento inducido por corte mientras que el sistema CTAortoFB/agua exhibe comportamiento Newtoniano en todo el intervalo de velocidades de corte estudiado.

7.1 Introducción

Los tensioactivos son sustancias anfífilas que producen una disminución de la tensión superficial o interfacial y pueden tomar una gran variedad de microestructuras al disolverlos en agua u otros solventes polares o no polares [Laughlin, 1979]. En agua la mayoría de los tensioactivos forman agregados moleculares a concentraciones bajas, llamados micelas [McBain, 1913; Tamamushi, 1980]. Dependiendo del sistema, las micelas se comportan de maneras diferentes y su microestructura puede variar debido a cómo sus grupos químicos interactúan con el solvente.

Algunos tensioactivos en soluciones acuosas y bajo condiciones apropiadas de concentración y temperatura, pueden asociarse para formar micelas esféricas [Hunter, 1993; Teo *et al.*, 1986], vesículas [Susana Šegota y Đurđica Težak, 2006], fases lamelares [Escalante *et al.* 2000] y fases tipo esponja [Soltero *et al.*, 2007]. Así mismo, cierto tipo de tensioactivos pueden formar micelas cilíndricas alargadas y flexibles las cuales también son llamadas micelas tipo gusano o micelas gigantes [Soltero *et al.*, 1995, 1996, 1999, 2007; Bautista *et al.*, 2002; Israelachvili, 1992; Kim *et al.*, 2000; Maitland, 2000; Shubert *et al.*, 2003; Zakin *et al.*, 1998].

Los comportamientos reológicos que exhiben los sistemas micelares son muy variados, tales como espesamiento al corte [Gravsholt, 1980; Rehage y Hoffmann, 1982; Rehage *et al.*, 1986; Kalus *et al.*, 1989; Hofmann *et al.*, 1991; Hu *et al.*, 1993; Hu y Matthys, 1995; Liu y Pine, 1996; Protzl y Springer 1997; Macías *et al.*, 2003], adelgazamiento al corte [Wu y Thompson,

1996; Roberts *et al.*, 2001], tixotropía [Mewis, 1979; Mujumdar, 1993; 2002], reopexia [Baezly, 1980; Mewis, 1979], y flujo bandeado [Puig *et al.*, 2007; Bautista *et al.*, 2002; Escalante *et al.*, 2003; Baezly, 1980; Metzner, 1985; Ait-Kadi *et al.*, 1988; Barnes, 1997; Mujumdar, 1993]. Estos comportamientos dependen de varios parámetros como son la concentración, temperatura y tipo de contraiones (hidrótrapos) presentes en el sistema [Escalante *et al.*, 2007; Soltero *et al.*, 2007; Keller *et al.*, 1998].

Para entender el comportamiento reológico complejo de soluciones micelares es conveniente distinguir tres regímenes de concentración de tensioactivo: régimen diluido, semi-diluido y concentrado. El régimen diluido termina en la concentración de superposición o enredamiento (c^*), y el intervalo de concentración semi-diluido cubre de c^* hasta la concentración donde la red de enredamientos presenta un tamaño de malla mayor que la longitud persistente [Berret, 2006]. A concentraciones superiores a la cmc_2 pero por debajo de c^* , en experimentos de inicio de flujo a una velocidad de corte constante por encima de una velocidad de corte crítica, $\dot{\gamma}_c$ (o esfuerzo, σ_c) y después de un tiempo de inducción, t_{ind} , la viscosidad aumenta hasta un valor constante, que es alcanzado después de un tiempo de saturación (t_{sat}). Esta viscosidad estacionaria puede ser más de 10 veces mayor que la viscosidad inicial [Berret, 2006; Puig *et al.*, 2012]. Tanto el tiempo de inducción como el de saturación pueden variar desde segundos a varios minutos y se hacen más cortos conforme la velocidad de corte se aparta de $\dot{\gamma}_c$ con una dependencia de la ley de potencia, $t_{ind} \sim \dot{\gamma}^{-m}$ [Puig *et al.*, 2012]. El valor de $\dot{\gamma}_c$ depende del tipo de tensioactivo, temperatura, presencia de electrolitos, etc. [Hu *et al.*, 1993; Escalante *et al.*, 2000; Puig *et al.*, 2007].

El fenómeno de espesamiento al corte observado en soluciones micelares en forma de cilindro es causada por estructuras inducidas por corte (*SIS* de las siglas de su nombre en inglés *shear-induced structures*), cuya morfología todavía está en debate, ya que se ha propuesto la orientación de micelas cilíndricas para formar micelas tipo gusano o la formación de un gel [Puig *et al.*, 2012; Rehage *et al.*, 1982; Escalante *et al.*, 2000].

El espesamiento al corte en soluciones micelares diluidas ha sido estudiado intensamente desde principios de los años ochenta del siglo pasado [Gravsholt, 1980; Rehage y Hoffmann, 1982; Rehage *et al.*, 1986; Kalus *et al.*, 1989; Hofmann *et al.*, 1991; Hu *et al.*, 1993; Hu y

Matthys, 1995; Liu y Pine, 1996; Protzl y Springer, 1997; Macías *et al.*, 2003;]. Se han documentado muchos aspectos fundamentales sobre este fenómeno; así, se ha reportado que el espesamiento al corte aparece a concentraciones de tensioactivo a las cuales existen localmente micelas cilíndricas alargadas no entrecruzadas [Gámez-Corrales *et al.*, 1999].

Los sistemas que presentan microestructura en forma de micelas cilíndricas alargadas o micelas tipo gusano, han adquirido gran interés en los últimos años debido a sus aplicaciones potenciales tales como recuperación de aceites, como plantillas en síntesis de materiales mesoporosos [Mendoza *et al.*, 2008; Yang, 1998], como sistemas reductores de arrastre en flujo [Lu *et al.*, 1998; Zakin *et al.*, 1998] y en recuperación mejorada del petróleo [Zakin *et al.*, 1998; Maitland, 2000; Kim *et al.*, 2000; Bautista *et al.*, 2002; Shubert *et al.*, 2003, Tepale, 2007]. Existe una gran variedad de tensioactivos que forman soluciones micelares tipo gusano en agua, pero se requiere altas concentraciones o la adición de electrolitos para formarlas. La adición de sales orgánicas como tosilato o salicilato, inducen la formación de micelas tipo gusano a concentraciones relativamente bajas de tensioactivo [Puig *et al.*, 2007].

7.2 Materiales y métodos

Los tensioactivos cetiltrimetilamonio-(orto, meta y para)-fluorobenzoato CTAnFB fueron sintetizados a partir del hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTAOH) (pureza de 97% adquirido como solución acuosa al 10% en peso de Fluka) y ácido (orto, meta o para)-fluorobenzoico con una pureza del 99% adquirido de Fluka-Aldrich, los cuales se usaron como se recibieron. La síntesis se llevó a cabo de acuerdo a Vermathen (2002) a una temperatura de 10 °C por neutralización de una solución al 1% de CTAOH con una solución concentrada del ácido correspondiente en acetona (grado analítico de Fermont). Cada tensioactivo se precipitó agregando etanol absoluto (Aldrich) a la solución y secada mediante peróxido de fosforo durante una semana. La estructura de los tensioactivos fue confirmada por espectroscopia RMN (Espectrometro DMX500 Bruker). Para la preparación de soluciones se utilizó agua bi-distilada y desionizada obtenida de un proceso de ultrafiltración milipore. Las soluciones se prepararon en frascos de vidrio, pesando y mezclando las cantidades necesarias de agua bi-distilada y el tensioactivo. Se prepararon soluciones en un intervalo de concentraciones entre 1 y 100 g/L, las cuales después de ser preparadas, se pusieron en un baño de agua a 40°C por una semana siendo

agitadas varias veces por día para promover su homogenización y puestas el último día a la temperatura de medición para que alcanzaran el equilibrio.

Las mediciones en estado estacionario y transitorio se llevaron cabo usando el reómetro TA Ares 22 que trabaja bajo el modo de deformación controlada y el reómetro ARGII de TA Instruments que trabaja bajo el modo de esfuerzo controlado con geometría de platos paralelos de 60 mm de diámetro.

7.3. Marco teórico

Espesamiento al corte en soluciones micelares

El tamaño y la forma de las micelas en solución depende de la concentración de tensioactivo, temperatura, presencia de co-tensioactivos u otros aditivos y de la fuerza iónica en el caso de tensioactivos iónicos [Hoffmann y Ulbricht, 1997; Puig *et al.*, 2007]. Adicionalmente, el flujo puede promover modificaciones estructurales y crecimiento e inducir transiciones de fase en soluciones micelares como espesamiento al corte a concentraciones relativamente bajas, así como adelgazamiento al corte, flujo bandeado y fuerte viscoelasticidad en los regímenes semi-diluido y concentrado [Rehage y Hoffmann, 1982; Berret, 2006]. Entonces, la reología de soluciones micelares es rica y variada debido a la contribución de su naturaleza cinética asociada al flujo y a interacciones micelares, especialmente tratándose de micelas cargadas.

La transición de espesamiento al corte (*STT* por sus siglas en inglés *shear thickening transition*) en soluciones diluidas de tensioactivo fue reportada por primer vez a principios de los años ochenta del siglo pasado [Rehage y Hoffmann, 1982] y ha sido observada también en suspensiones concentradas [Hoffmann, 1998] y en soluciones de polímeros asociativos [Sérér *et al.*, 2000]. Esta transición se caracteriza por un incremento en la viscosidad cuando la solución micelar es sometida a una velocidad de corte igual o mayor que una velocidad de corte crítica $\dot{\gamma}_c$ o a un esfuerzo de corte igual o mayor que un valor crítico σ_c debido a la formación de estructuras inducidas por el corte (*SIS*) o fase inducida por corte (*SIP* por sus siglas en inglés *shear-induced phase*). El par (σ_c y $\dot{\gamma}_c$) es obtenido dependiendo como sean hechos los experimentos ya sea a condiciones de deformación controlada o de esfuerzo controlado [Hu *et al.*, 1988a; Hu *et al.*, 1988b] o como sean desarrollados los experimentos, ya sea aumentando o disminuyendo esfuerzo de corte del estado estacionario [Hartmann y Cresseley, 1997a].

Oelschlaeger *et al.*, (2002) encontraron que $\dot{\gamma}_c$ tiene el mismo valor aunque se emplee diferente geometría en el reómetro o se varíe el espacio de la geometría donde se deposita la muestra; sin embargo, Oda *et al.* (1997) reportaron que $\dot{\gamma}_c$ depende de la magnitud de dicho espacio en la celda Couette, excluyendo así la posibilidad de un cambio de fase a este valor crítico. Cuando la solución es sometida a corte por encima de σ_c o $\dot{\gamma}_c$, el crecimiento en la viscosidad no es instantáneo sino que se requiere una latencia o tiempo de inducción para inducir la formación de *SIS/SIP*, que puede variar de segundos a minutos (Figura 7.1) [Hu *et al.*, 1988a; Berret *et al.*, 2002; Macías *et al.*, 2003; Proztl y Springer, 1997]. Después de este tiempo de inducción (t_{ind}), antes que sea alcanzada la viscosidad de estado estacionario, se observa otro tiempo largo, necesario para el desarrollo de la *SIS/SIP* (Figura 7.1); este tiempo es conocido como tiempo de saturación (t_{sat}) [Berret *et al.*, 2002]. Tanto el tiempo de inducción como el de saturación detectados por reometría coinciden con los observados por birrefringencia de flujo [Berret *et al.*, 2002] y por dispersión de luz a ángulo pequeño bajo flujo [Weber y Schosseler, 2002]. Ambos tiempos se hacen más pequeños conforme la velocidad de corte aplicada se aleja de $\dot{\gamma}_c$ y dependen de la temperatura y concentración de tensioactivo de igual manera que de las historias térmica y de corte [Oda *et al.*, 1997; Berret *et al.*, 2000].

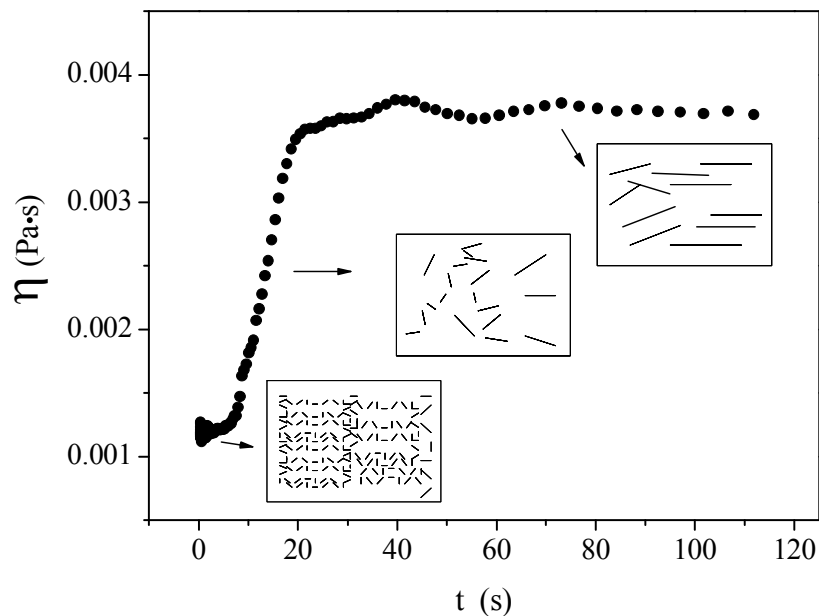


Figura 7.1. Crecimiento típico de la viscosidad aparente con el tiempo en inicio de flujo (tomado de Prozl y Springer, 1997).

La Figura 7.2 representa las curvas típicas de espesamiento al corte de soluciones micelares. A esfuerzos de corte bajos ($\sigma < \sigma_c$) o velocidades de corte menores que $\dot{\gamma}_c$ (Región I), la curva de flujo es monótonica con pendiente constante indicando que la solución es Newtoniana con una viscosidad ligeramente mayor que la del disolvente. Para esfuerzos de corte (o velocidades de corte) mayores que σ_c (o $\dot{\gamma}_c$) se detecta una zona reentrante a esfuerzos intermedios ($\sigma_c < \sigma < \sigma_s$) sólo bajo condiciones de esfuerzo controlado (Región II), donde incluso en el “equilibrio”, se observan grandes fluctuaciones en la viscosidad de corte aparente con escalas de tiempo muy grandes; bajo condiciones de deformación controlada, hay una discontinuidad o salto de σ_c a σ_s (Figura 7.2) [Hu *et al.*, 1988a]. Hu y col. [Hu *et al.*, 1988a; Boltenhagen *et al.*, 1997] mostraron evidencia mediante dispersión de luz que estas fluctuaciones son debidas a la nucleación no homogénea de la SIS/SIP. La zona reentrante ha sido reportada por varios investigadores [Hu *et al.*, 1988; Macías *et al.*, 2001; Bandyopadhyay y Sood, 2001; Herle *et al.*, 2005; Marín-Santibañez *et al.*, 2006]; sin embargo, otros han encontrado un crecimiento continuo en el esfuerzo de corte cuando aumentan la velocidad de corte (región de σ_c a σ_f en el inserto de Figura 7.2) en reometría de deformación controlada [Oda *et al.*, 1997; Berret *et al.*, 1998; 2002; Gámez-Corrales *et al.*, 1999; Choi *et al.*, 2000; Kim y Yang, 2000; Oelschlaeger *et al.*, 2002; Weber y Schosseler, 2002; Lee *et al.*, 2002; Sung *et al.*, 2003; Muller *et al.*, 2004; Soltero *et al.*, 2007; Torres *et al.*, 2007] e incluso bajo mediciones con esfuerzo controlado [Hartmann y Cresseley, 1997a; 1997b; 1997c; Hartmann y Cresseley, 1998; Truong y Walker, 2000; Macías *et al.*, 2003]. Para esfuerzo de corte mayor que σ_s pero menor que σ_f (región III), la viscosidad aparente continua aumentando pero la curva de flujo $\sigma - \dot{\gamma}$ crece ahora monótonicamente y la SIS es producida por nucleación homogénea [Hu *et al.*, 1988a]. En esta región decrecen la escala de tiempo, la intensidad de la viscosidad y las fluctuaciones de la dispersión de luz [Hu *et al.*, 1988a] y las regiones de baja y alta velocidad coexisten [Macías *et al.*, 2003]. La viscosidad en la región III crece con el espesor de la abertura en flujo en Couette [Hu *et al.*, 1988a] pero decrece con el ángulo del cono en geometría de cono y plato [Lee *et al.*, 2002]. Este efecto ha sido explicado en términos de (1) las SIS deslizándose en la pared de la celda a través de una capa de fluido lubricante [Hu *et al.*, 1988]; (2) flujos cortantes

estratificados [Lee *et al.*, 2002]; y (3) crecimiento del tamaño micelar cuando se incrementa el espacio de la celda [Wunderlich y Brunn, 1989]. Para $\sigma > \sigma_f$ (región IV en Figura 7.2), la *SIS/SIP* se rompe mecánicamente [Hu *et al.*, 1988b] o las micelas tipo gusano se alinean con el flujo [Berret *et al.*, 2001] y ocurre un adelgazamiento al corte.

Macías *et al.* (2003) identificaron las cuatro regiones de comportamiento al flujo reportadas por Hu *et al.* (1988a) usando un reómetro de esfuerzo controlado con geometría de platos paralelos y visualización de flujo por velocimetría de imagen de partículas (*PIV* por sus siglas en inglés *Particle Imaging Velocimetry*) en una solución de tosilato de cetiltrimetilamonio (CTAT), en la que ocurre espesamiento al corte sin una zona reentrante.

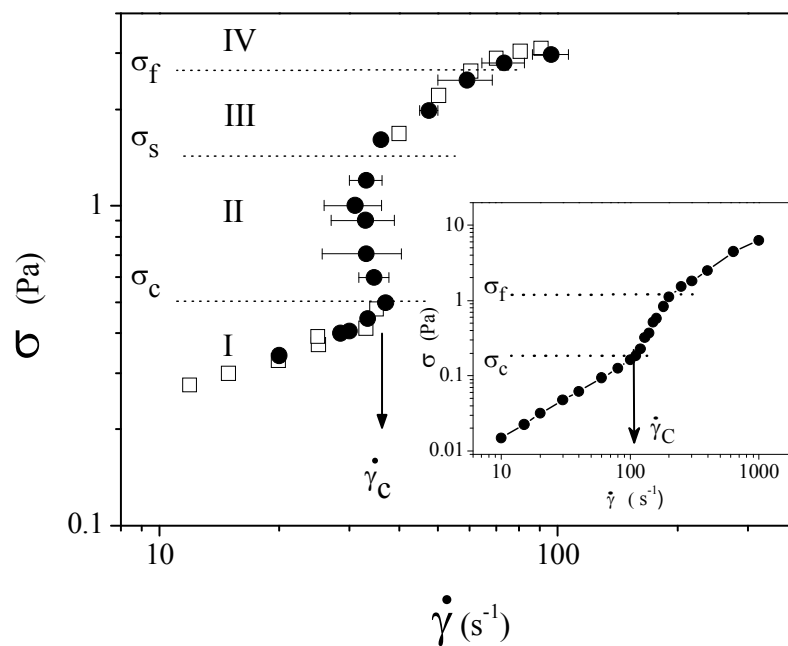


Figura 7.2. Esfuerzo de corte contra velocidad de corte bajo condiciones de esfuerzo (●) o deformación controlada (□) (tomado de Hu *et al.*, 1988). Inserto: curva de flujo $\sigma - \dot{\gamma}$ sin zona reentrante para soluciones de CTAT (tomado de Macías *et al.*, 2003).

El efecto del campo de flujo en el comportamiento de espesamiento al corte del CTAT en agua fue reportado por Müller *et al.* (2004), quienes encontraron que no hay espesamiento al corte bajo campos fuertes de flujo extensional (flujo producido por jets opuestos) y que hay un efecto aditivo sobre el aumento de viscosidad cuando la solución es forzada a fluir a través de un medio poroso, donde el campo de flujo contiene tanto componentes de corte como extensionales.

La mayoría de los reportes de la *STT* en soluciones micelares han sido hechas con soluciones de tensioactivos catiónicos, usualmente halogenuros de cetiltrimetilamonio (CTA) o cetilpiridinio (CPy), con electrolitos inorgánicos añadidos o sales conteniendo contraiones orgánicos fuertemente vinculantes [Hu *et al.*, 1988a; 1988b; 1994; Hartmann y Cresseley, 1997a; 1997b; 1997c; 1998; Choi *et al.*, 2000; Kim y Yang, 2000; Lee *et al.*, 2002; Sung *et al.*, 2003]. Los tensioactivos catiónicos que tienen contraiones fuertemente vinculantes como salicilato (Sal), tosilato (T) o vinilvenzoato (VB), exhiben la *STT* a concentraciones diluidas sin la adición de sales. [Rehage y Hoffmann, 1982; Berret *et al.*, 1998; 2000; 2002; Gámez-Corrales *et al.*, 1999; Truong y Walker, 2000; Macías *et al.*, 2003; Muller *et al.*, 2004; Torres *et al.*, 2007; Soltero *et al.*, 2007; Tepale, 2007]. Otras soluciones micelares diluidas que exhiben un pronunciado espesamiento al corte sin la adición de electrolitos son los tensioactivos catiónicos fluorocarbonados [Oelschlaeger *et al.*, 2002] y gemini [Oda *et al.*, 1997; 2000; Oelschlaeger *et al.*, 2000; Weber y Schosseler, 2002]. En estos dos sistemas, han sido descubiertos grandes agregados (probablemente micelas tipo anillo) a concentraciones cerca de la *cmc*, los cuales son considerados precursores de una *SIS* tipo gel. La *STT* ha sido reportada en mezclas de tensioactivos catiónicos y aniónicos a diferentes relaciones molares [Koehler *et al.*, 2000], en micelas de lecitina en n-decano hinchadas con agua [Shchipunov y Hoffmann, 2000] y en solución de micelas no iónica diluida empleadas como reductores de fuerzas de arrastre [Hu y Matthys, 1997]. Los últimos dos sistemas son desconcertantes puesto que la fuerte repulsión electrostática compite contra la energía de fin de capa que aparenta ser requisito para la *STT* [Mackintosh *et al.*, 1990; Truong y Walker, 2002; Marín-Santibañez *et al.*, 2006]. Truong y Walker (2000) pudieron controlar la *STT* en soluciones diluidas de CTAT (i.e., variando la $\dot{\gamma}_c$ y la viscosidad aparente en estado estacionario) añadiendo polímeros no iónicos (celulosa de hidroxipropilo y oxido de polietileno) a soluciones diluidas de CTAT.

Adicionalmente a las mediciones de reométricas de esfuerzo- y deformación-controlada, la morfología de la *SIS/SIP* y la naturaleza y cinética de la *STT* han sido investigadas por birrefringencia de flujo [Rehage y Hoffmann, 1982; Oda *et al.*, 1997; Berret *et al.*, 2000; 2002], conductividad eléctrica de flujo [Oda *et al.*, 1997], microscopia electrónica de criotransmisión [Oda *et al.*, 1997; Zheng *et al.*, 2000], reo-óptica [Hu y Matthys, 1997; Proztl y Springer, 1997; Berret *et al.*, 2002], dispersión de luz dinámica y a ángulo pequeño [Fischer *et al.*, 2002; Weber y Schosseler, 2002; Herle *et al.*, 2005; Torres *et al.*, 2007] dispersión de neutrones a ángulo pequeño en reposo y bajo flujo [Berret *et al.*, 1998; Gámez-Corrales *et al.*, 1999; Oda *et al.*, 2000; Truong y Walker, 2002] y visualización de flujo por velocimetría de imagen de partículas (*PIV*) [Koch *et al.*, 1998; Macías *et al.*, 2001; 2003; Marín-Santibañez *et al.*, 2006].

7.4 Resultados y discusión

7.4.1. Selección de condiciones de operación

Como se mencionó en la parte teórica, la intensidad de espesamiento o la viscosidad alcanzada en la zona III de la Figura 7.2 depende en gran medida de la geometría utilizada así como del espesor de la muestra para su medición [Hu *et al.*, 1988a]. En nuestro caso, primero se determinó la distancia entre platos adecuada para obtener el máximo en el espesamiento al corte; así que se llevaron a cabo mediciones de viscosidad (y esfuerzo) en corte simple variando la distancia entre platos (*gap*) y los resultados se presentan en la Figura 7.3, la cual muestra los valores del índice de espesamiento en corte definidos como la viscosidad de corte dividida entre la viscosidad de corte a bajas velocidades es decir antes de la *STT* contra la velocidad de corte a diferentes valores de *gap*. Estos experimentos se llevaron a cabo mediante la rutina llamada "steady state sweep test" la cual incrementa la velocidad de corte aplicada a la muestra de manera escalonada con una duración por escalón a elegir (en este caso de 3 minutos) seguida por la lectura y promediado de datos durante los siguientes 30 segundos para después pasar al siguiente nivel de velocidad. A partir de los datos obtenidos para el índice de espesamiento se obtuvo la Figura 7.4 tomando el máximo de cada curva y graficándolo contra el *gap*. En la Figura 7.4 se aprecia una tendencia ascendente del índice máximo de espesamiento con el *gap*, el cual al llegar aproximadamente a 2000 micras se sale de la tendencia debido a que a ese *gap* la operación es inestable ya que la muestra se sale parcialmente de la geometría y se derrama a velocidades relativamente bajas, y a valores mayores de *gap* (>2300 μm) es imposible cargar la

muestra ya que la tensión superficial no es suficiente para que la muestra se sostenga entre los platos. Con base en estos experimentos se eligió como gap de operación 1800 micras ya que el índice de espesamiento es alto y la operación estable.

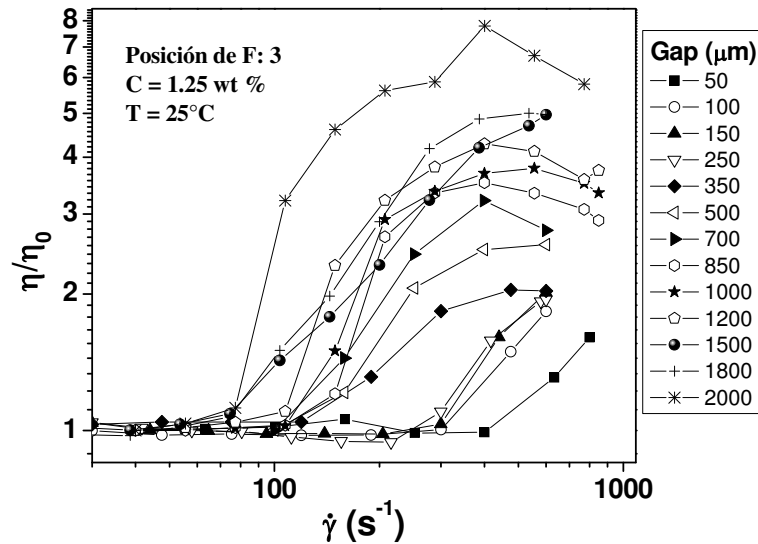


Figura 7.3. Curvas del índice de espesamiento versus velocidad de corte para el sistema CTAmetaFB a una temperatura de 25°C y concentración de 1.25 % en peso variando el Gap desde 50 hasta 2000 micras.

Para cada uno de los sistemas fluorados estudiados se determinó el intervalo concentración-temperatura en el cual estos sistemas presentan espesamiento al corte. Para seleccionar las temperaturas de estudio se buscó información sobre su temperatura de Kraft (Alfaro, 2010) y se eligieron temperaturas por encima de dicho valor pero cuidando que no fueran tan altas para evitar evaporación durante los experimentos. Para elegir la concentración adecuada, se inició con concentraciones de 2 % y a partir de ésta se seleccionaron más concentraciones para delimitar la zona de adelgazamiento al corte, la cual se presenta a concentraciones mayores que la zona de espesamiento. En la Figura 7.5 se reportan los datos experimentales de viscosidad de corte en estado estacionario en función de la velocidad de corte para soluciones acuosas de CTA-ortoFB, CTA-metaFB y CTA-paraFB medidos usando una separación entre platos de 1800 micras. En dicha Figura se encuentra también el agua como referencia, la cual a velocidades de corte de entre 20 y 50 s⁻¹ sufre un cambio en la pendiente desde un valor de cero (típico del comportamiento Newtoniano) a un valor cercano a 0.5 el cual

es un valor característico causado por la turbulencia presentada al trabajar con la geometría de platos paralelos (Macías *et al.*, 2001, Barnes *et al.*, 1989). En la Figura 7.5 se nota que para el caso del CTAortoFB se presenta comportamiento Newtoniano del fluido en cada una de las curvas; sin embargo, todas ellas presentan una viscosidad inicial y un cambio en la pendiente de la viscosidad después de un cierto valor de velocidad de corte. Este cambio en la pendiente de la viscosidad se debe a un cambio de régimen de flujo del fluido de régimen laminar a régimen turbulento. En el caso de los tensioactivos con sustitución F:3 y F:4 a velocidades de corte altas correspondientes al régimen turbulento se tiene un incremento extra en la viscosidad correspondiente al espesamiento por cizalla.

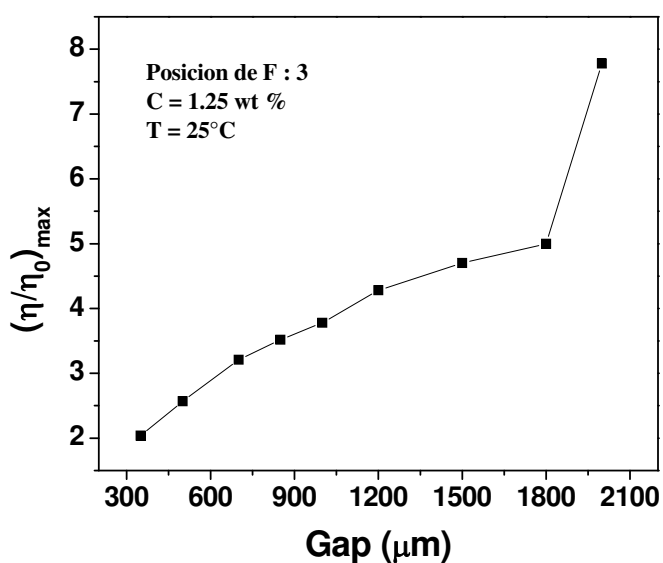


Figura 7.4. Índice de espesamiento máximo leído de las curvas de corte obtenidas al variar el Gap y hacer barridos de corte a una solución de CTAmetaFB a una concentración de 1.25 % en peso a una temperatura de 25°C.

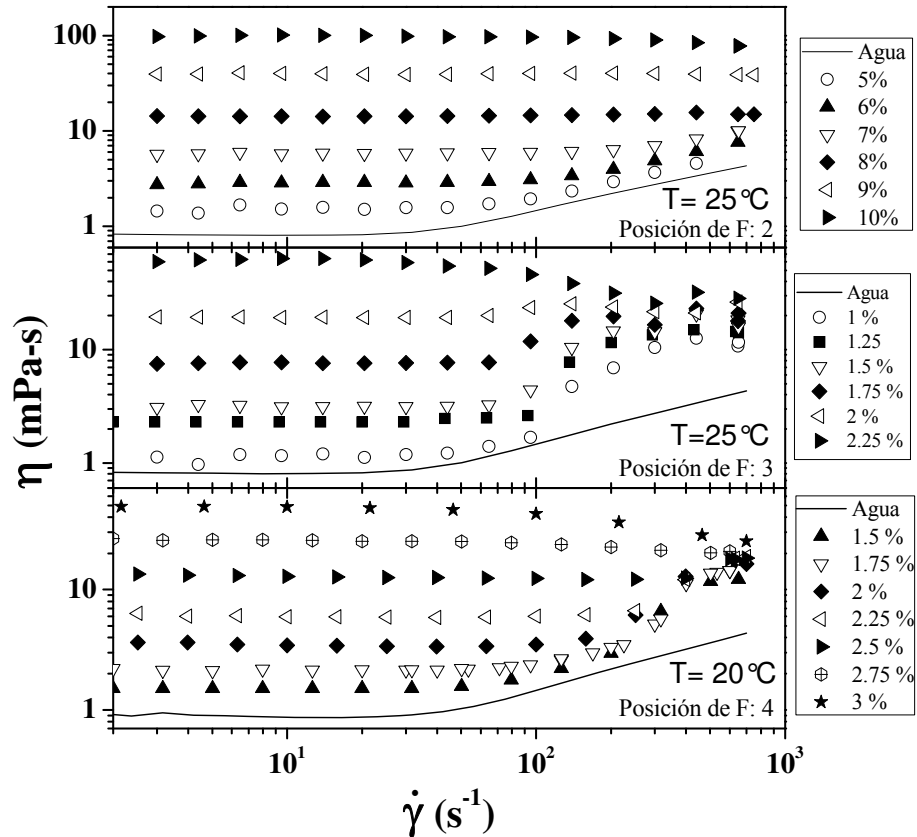


Figura 7.5. Curvas de viscosidad de corte en estado estacionario versus velocidad de corte para los sistemas CTAortoFB/Agua, CTAMetaFB/Agua y CTAParaFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso) a temperaturas de 25, 25 y 20 °C respectivamente.

7.4.2. Estado transitorio (inicio de flujo)

El inicio de flujo para soluciones micelares de CTAnFB estudiados se llevó a cabo aplicando a la muestra un esfuerzo o velocidad de corte constante a un tiempo cero hasta alcanzar el estado estacionario. Dado que en este tipo de sistemas la respuesta reológica es atípica ya que se observa un tiempo de inducción requerido para la formación de las estructuras inducidas por flujo y un tiempo de saturación, es necesario mantener la velocidad de corte aplicada hasta obtener el estado estacionario. Como se discutió anteriormente, la respuesta reológica de estos materiales (usando la viscosidad de corte) exhibe la siguiente secuencia: primero se tiene una región en donde la viscosidad de corte se mantiene constante en función del tiempo hasta un tiempo denominado tiempo de inducción (t_{ind}), en donde la viscosidad empieza a

aumentar debido a que la estructura empieza a cambiar de la estructura en estado de reposo hasta una estructura de estado estacionario inducida por corte (*SIS*) correspondiente al valor del esfuerzo aplicado o la velocidad de corte aplicada. Estos experimentos se llevaron a cabo en el reómetro ARG2 con la geometría de platos paralelos de 60 mm de diámetro y a un gap de 1800 micras.

La Figura 7.6 muestra las curvas de inicio de flujo (viscosidad en función del tiempo) para soluciones de a) CTAortoFB a una concentración de 5% en peso y una temperatura de 25°C, b) CTAmetaFB a una concentración de 1.75% en peso y una temperatura de 25°C, c) CTApraFB a una concentración de 2.25% en peso y una temperatura de 20°C. En los tres casos los experimentos se llevaron a cabo controlando el esfuerzo (\square) así como controlando la velocidad de corte (\blacksquare). Comparando las curvas obtenidas a esfuerzo controlado con las obtenidas al trabajar en el modo de deformación controlada se observa que en las curvas obtenidas a esfuerzo controlado, el tiempo de inducción de estructura es menor que en el caso de deformación controlada y además presentan un sobresalto en la viscosidad lo cual se puede deber al modo de operación del aparato o a la naturaleza de la muestra. Como se esperaba de los resultados de Landazuri *et al.* (2012), en la Figura 7.6a se observa que no hay espesamiento al corte y por consiguiente tampoco un tiempo de inducción por lo menos en los intervalos de velocidad y esfuerzo de corte estudiados ya que sólo se produce espesamiento al corte para los tensioactivos que se auto-ensamblan en micelas cilíndricas. La subida que se nota al principio en la viscosidad obtenida en el modo de esfuerzo controlado, se debe al tiempo de control del instrumento. Los resultados obtenidos del sistema CTAmetaFB/agua se muestran en la Figura 7.6b, en donde se observan las características típicas de una curva transitoria de espesamiento al corte; por ejemplo, para la curva obtenida a deformación controlada se observa el tiempo de inducción (t_{ind}) a aproximadamente 10 segundos y el tiempo de saturación (t_{sat}) a aproximadamente 60 segundos. La diferencia entre el tiempo de saturación y el tiempo de inducción es el tiempo requerido para la formación de la *SIS*. Después del tiempo de saturación se alcanza el estado estacionario en el cual la estructura inducida por corte (*SIS*) se mantiene mientras no cambien las condiciones en que se tiene la muestra. El experimento realizado al sistema CTApraFB/agua muestra también espesamiento al corte, solo que en este caso, los tiempos son un poco mayores. Las Figuras 7.6b y 7.6c ponen de manifiesto que la viscosidad aumenta más rápidamente en el modo de esfuerzo controlado que en el modo deformación

controlada tanto en CTA3FB y CTA4FB, aunque llegan a la misma viscosidad en estado estacionario

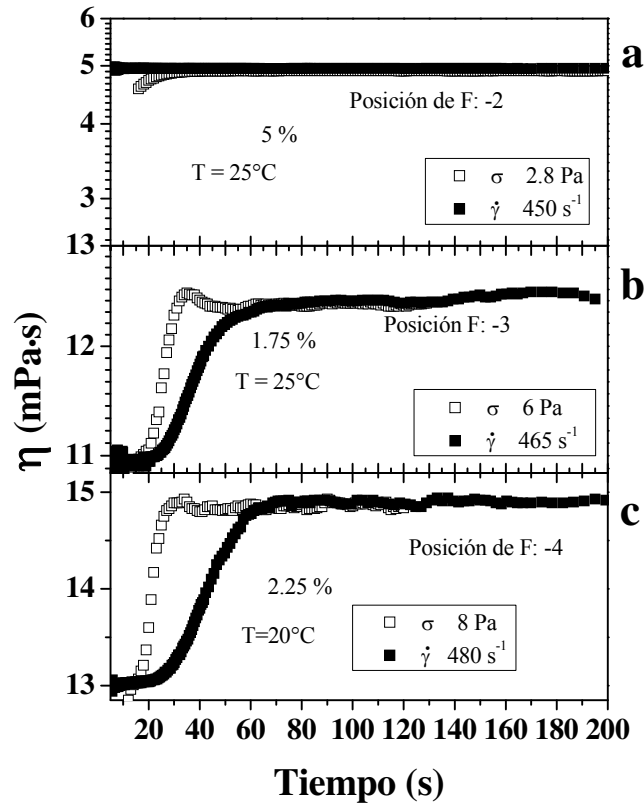


Figura 7.6. Curvas de viscosidad de corte en función del tiempo para experimentos de inicio de flujo para los sistemas a) CTAortoFB, b) CTAMetaFB y c) CTAparaFB llevadas a cabo trabajando a deformación controlada (■) y a esfuerzo controlado (□).

Para determinar el comportamiento al flujo, se hicieron experimentos de inicio de flujo para los tres sistemas a diferentes concentraciones y temperaturas. La amplitud del intervalo de concentraciones está delimitado por la cercanía a la cercanía a la cmc_2 en el límite inferior y en el límite superior por la proximidad de c^* . Las temperaturas quedan acotadas por las temperaturas de Kraft en el límite inferior, que medidas por DSC (no mostrado), eran 22, 23 y 17°C para CTA2FB, CTA3FB y, CTA4FB, respectivamente [Alfaro, 2010], y por encima del límite superior no se presenta espesamiento. En la Figura 7.7. se muestran las curvas transitorias obtenidas del sistema CTAMetaFB/agua a concentraciones de 1 a 1.75% en peso y una temperatura de 25°C obtenidas al llevar a cabo experimentos de inicio de flujo sometiendo la

muestra a corte a diferentes velocidades de corte cuyos valores se indican en la Figura 7.7. En estos experimentos se corrobora la existencia del régimen de flujo turbulento representado por el aumento en la viscosidad inicial de las curvas de flujo correspondientes a diferentes velocidades de corte. En las Figuras 7.8 y 7.9 se muestran las curvas transitorias de espesamiento para el sistema CTAMetaFB/agua a concentraciones de 1 a 1.75% y temperaturas de 27 y 30°C, respectivamente, obtenidas al llevar a cabo experimentos de inicio de flujo sometiendo la muestra a corte a diferentes velocidades cuyos valores se indican en la figura.

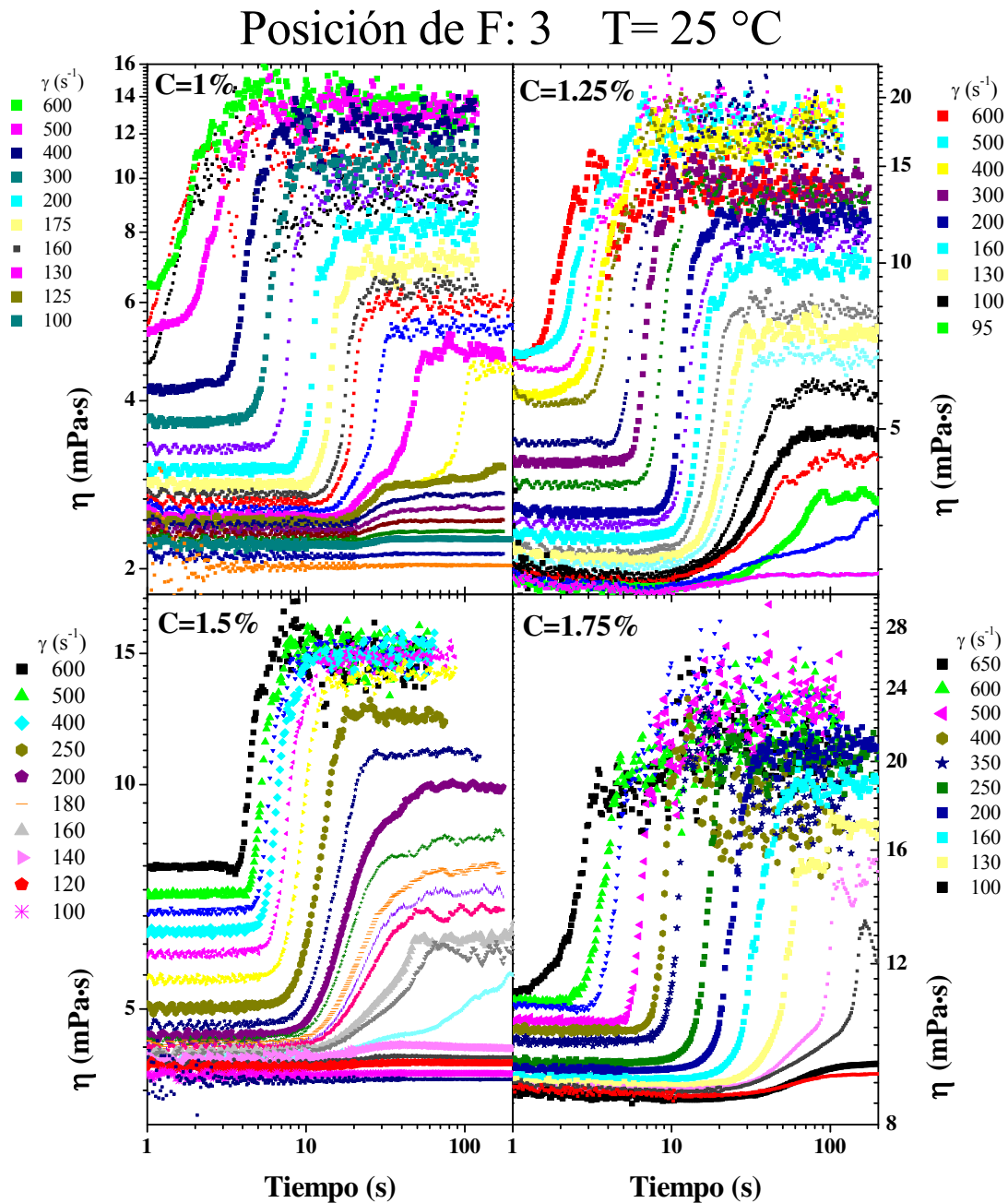


Figura 7.7. Curvas de viscosidad de corte en función del tiempo para experimentos de inicio de flujo para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso e indicadas en cada figura) a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes velocidades de corte.

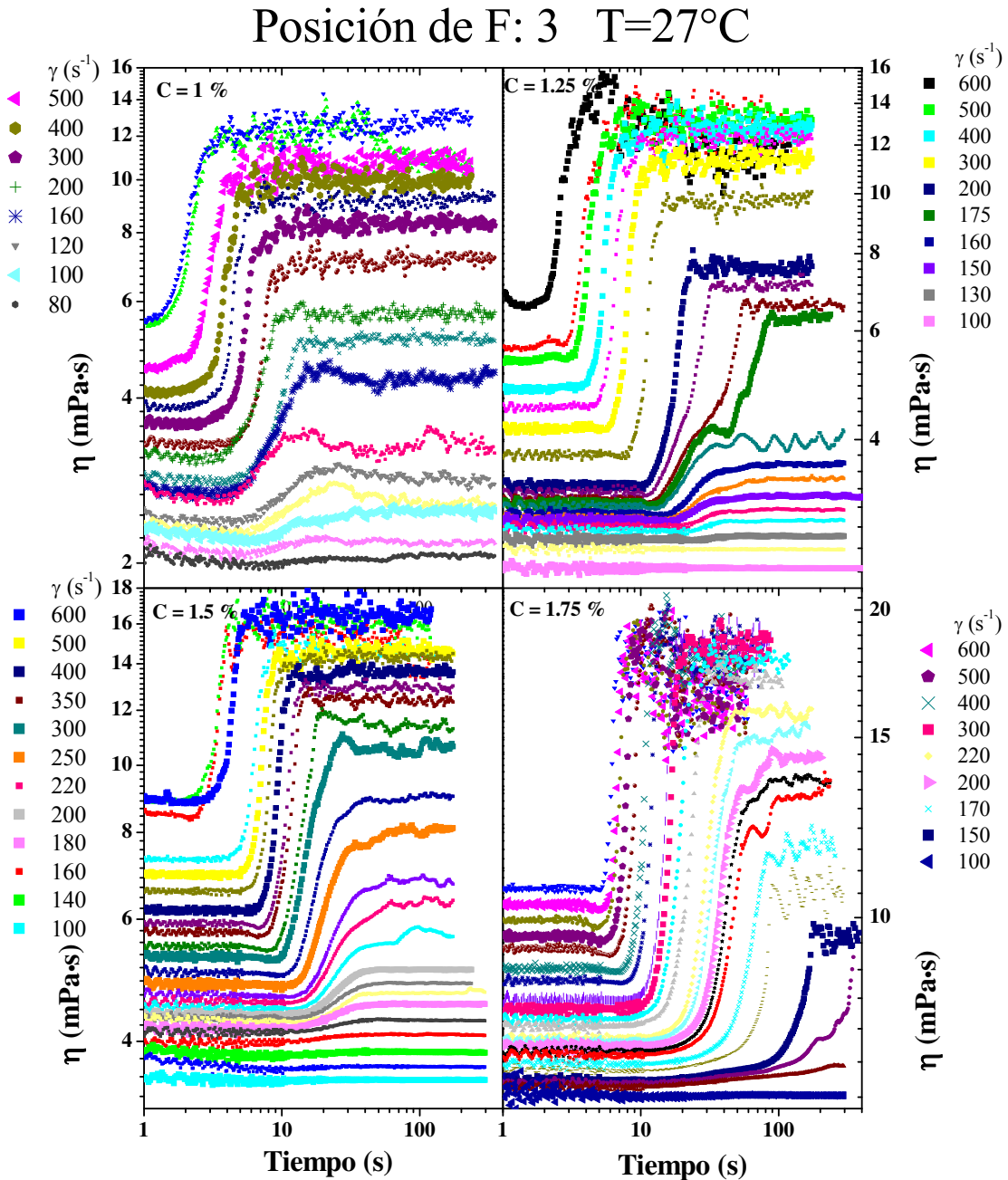


Figura 7.8. Curvas de viscosidad de corte en función del tiempo para experimentos de inicio de flujo para el sistema CTAnFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso e indicadas en cada figura) a una temperatura de 27°C para diferentes velocidades de corte.

Posición de F: 3 T=30 °C

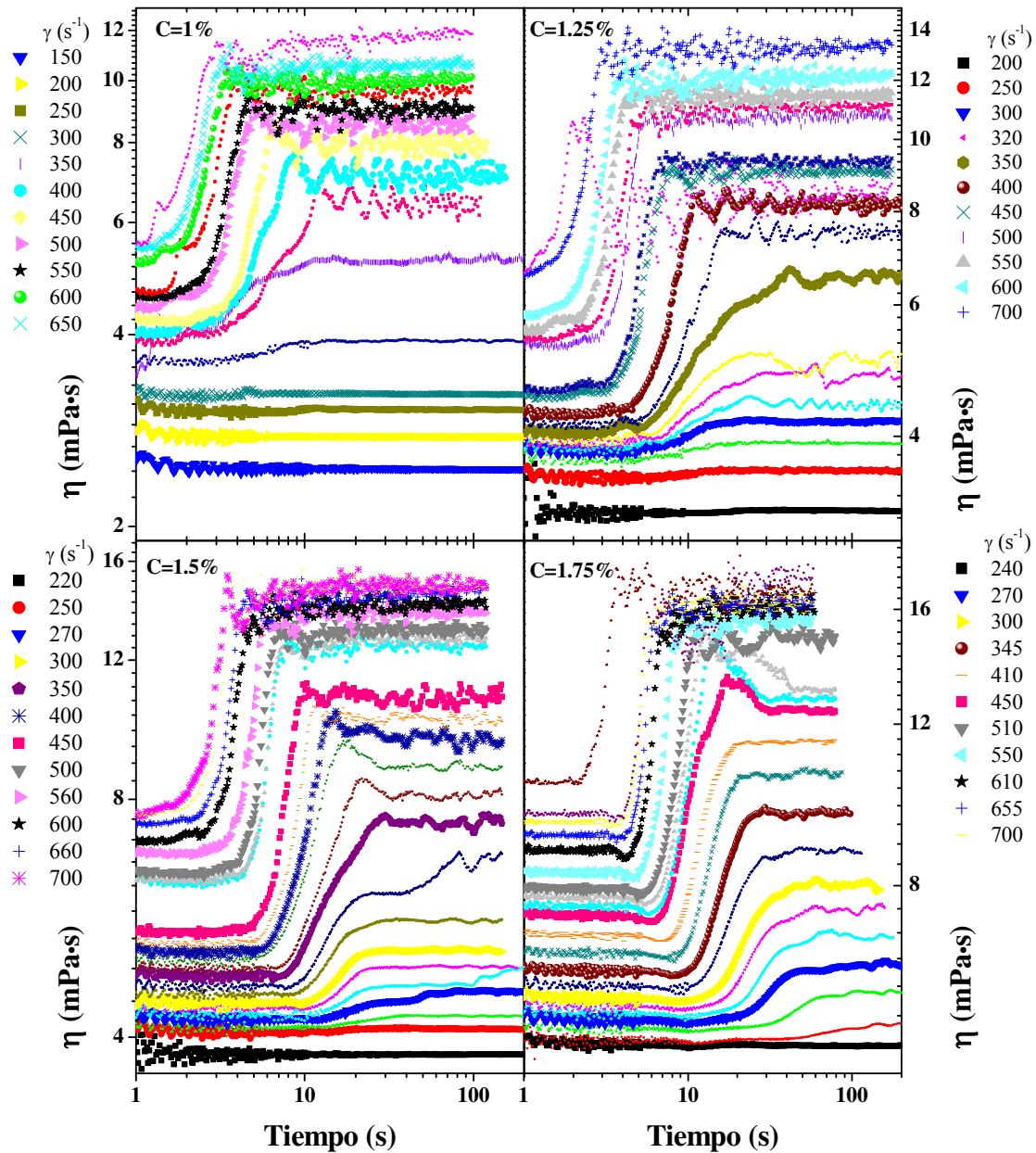


Figura 7.9. Curvas de viscosidad de corte en función del tiempo para experimentos de inicio de flujo para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso e indicadas en cada figura) a una temperatura de 30°C para diferentes velocidades de corte.

Las curvas de espesamiento al corte del sistema CTAparaFB/agua se presentan en la

Posición de F: 4 T=20°C

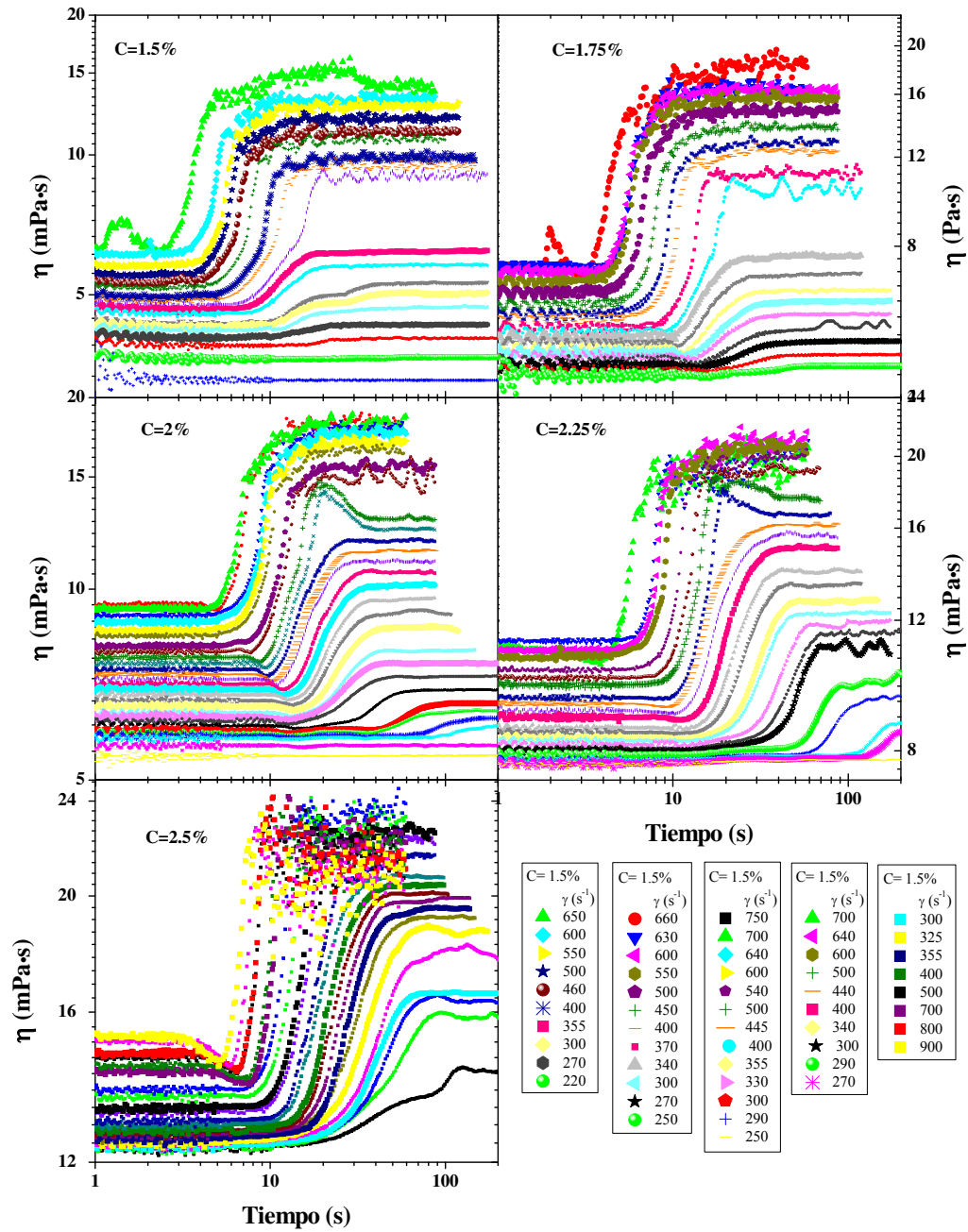


Figura 7.10. Curvas de viscosidad de corte en función del tiempo para experimentos de inicio de flujo para el sistema CTAnFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso e indicadas en cada figura) a una temperatura de 20°C para diferentes velocidades de corte.

Figura 7.10. Estos experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de 20°C, concentraciones de 1.5 a 2.5% en peso y a las diferentes velocidades de corte indicadas en la figura. A temperaturas mayores no se presentó espesamiento al corte y por debajo se encuentra la temperatura de Kraft.

7.4.2.1. Velocidades de corte críticas

Si se examinan las gráficas de inicio de lujo presentadas en las figuras anteriores indican que conforme disminuye la velocidad de corte el espesamiento es menos intenso en todos los casos y que a velocidades más pequeñas presentadas en muchos de los casos no hay espesamiento al corte, es decir, la solución presenta comportamiento Newtoniano. Así como se mencionó antes, la velocidad de corte más baja a la cual se presenta espesamiento al corte y por consiguiente se presenta un tiempo de inducción de la *SIS*, se le llama velocidad de corte crítica. La velocidad de corte crítica, $\dot{\gamma}_c$, para soluciones micelares de CTA3FB y CTA4FB varía con la concentración de tensioactivo y la temperatura, como se espera a partir de reportes de la literatura [Gámez-Corrales *et al.*, 1999; Hu *et al.*, 1998; Oda *et al.*, 1997; Hartmann *et al.*, 1998]. La Figura 7.11 muestra las velocidades de corte críticas para el sistema CTAMetaFB como función de la concentración y a diferentes temperaturas. A las temperaturas de 25 y 27°C, $\dot{\gamma}_c$ presentó un comportamiento similar, disminuyendo paulatinamente al aumentar la concentración. No así los datos a 30°C, los cuales comenzaron disminuyendo más de lo esperado para después aumentar dando así un comportamiento completamente diferente al encontrado a temperaturas menores.

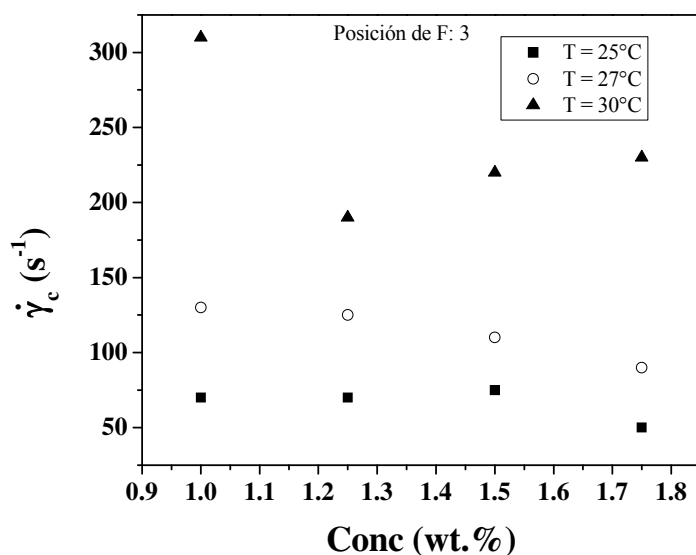


Figura 7.11. Velocidad de corte crítica en función de la concentración de tensioactivo para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes temperaturas.

La Figura 7.12 reporta las velocidades de corte críticas para el sistema CTApraFB como función de la concentración y a una temperatura de 20°C. El comportamiento de la velocidad de corte crítica con la concentración en este sistema es diferente al comportamiento que presentó el sistema anterior a 25 y 27°C, ya que en este caso aumenta la $\dot{\gamma}_c$ con la concentración hasta llegar a un máximo y luego baja un poco. Podría existir similitud entre este sistema a esta temperatura (20°C) y el anterior a la temperatura de 30°C aunque no es muy evidente.

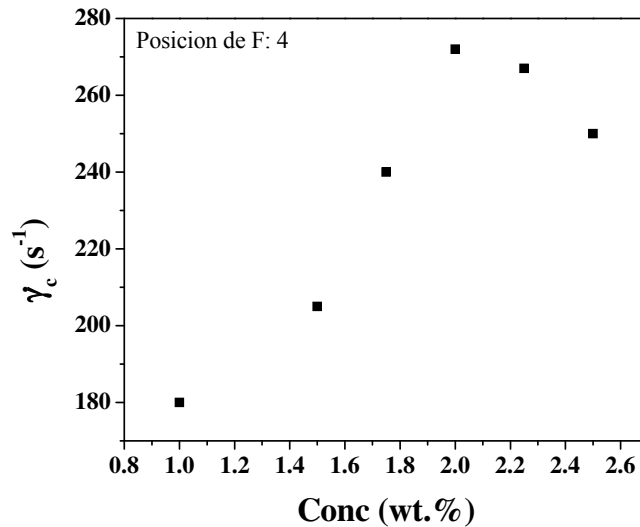


Figura 7.12. Velocidad de corte crítica en función de la concentración de tensioactivo para el sistema CTAnFB/Agua a una temperatura de 20°C.

La temperatura tiene un efecto más fuerte y bien definido en $\dot{\gamma}_c$. La velocidad de corte crítica para los sistemas estudiados aquí exhibió un comportamiento de tipo Arrhenius:

$$\dot{\gamma}_c(T) \sim \exp\left(-\frac{Ea}{k_B T}\right) \quad (1)$$

donde Ea es la energía de activación, k_B la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. En la Figura 7.13 se muestra la dependencia de $\dot{\gamma}_c$ (a las cuatro concentraciones estudiadas) con el inverso de la temperatura absoluta para el sistema CTAmetaFB/agua, y los valores de las energías de activación obtenidas coinciden con los reportadas en la literatura para otros sistemas que oscilan entre 50-300 kJ / mol [Lerouge y Berret, 2009]. La Figura 7.14 presenta la dependencia de $\dot{\gamma}_c$ con el inverso de la temperatura absoluta para una solución acuosa de CTAnFB al 1.5% y la energía de activación obtenida es 182 kJ/mol.

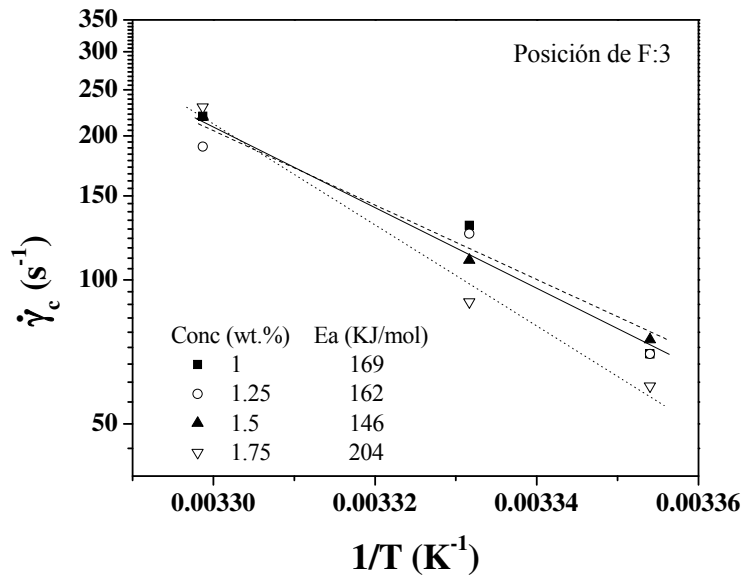


Figura 7.13. Dependencia de la velocidad de corte crítica con el inverso de la temperatura para las concentraciones 1, 1.25, 1.5 y 2% en peso del sistema CTAmetaFB. En la figura se presentan los valores de las energías de activación para cada concentración.

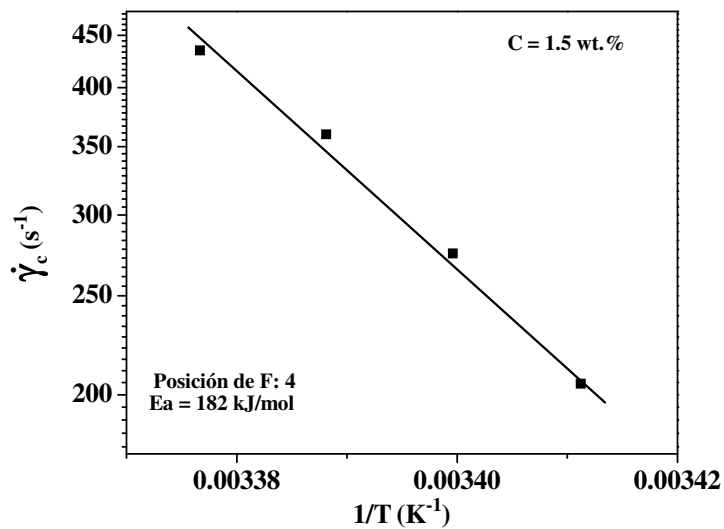


Figura 7.14. Dependencia de la velocidad de corte crítica con el inverso de la temperatura para la concentración 1.5% en peso del sistema CTApraFB. En la figura se presentan los valores de las energías de activación para cada concentración.

7.4.2.2. Tiempos de inducción

El tiempo de inducción, obtenido a partir de experimentos de crecimiento de esfuerzo, se estimó a partir de la intersección del esfuerzo inicial horizontal y la curva de crecimiento de esfuerzo en escala semi-logarítmica. Los tiempos de inducción que presentan estos sistemas siguen una tendencia de ley de la potencia con la velocidad de corte con un exponente del orden de 1 a 2, el cual es similar a los valores reportados en la literatura [Macías *et al.*, 2003; Tepale, 2007] para diversas soluciones micelares que presentan espesamiento al corte. La Figura 7.15 muestra los tiempos de inducción para soluciones acuosas de CTAmetaFB a diferentes concentraciones a 25°C. Las desviaciones de la tendencia lineal indicada, que se detectan a bajas velocidades de corte ($< 150 \text{ s}^{-1}$), se debe a la incertidumbre en la posición de la zona reentrante, mientras que la desviación que se detecta a altas velocidades ($> 500 \text{ s}^{-1}$) se debe a la formación de una fase nemática indicada en la figura.

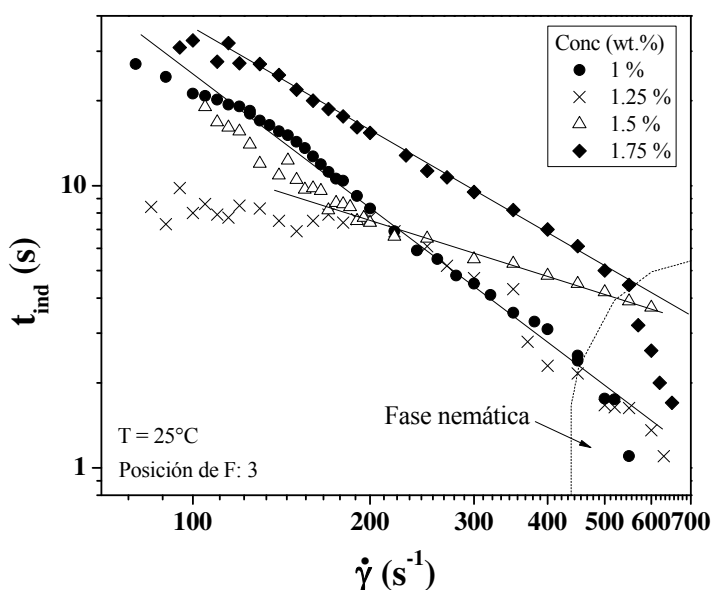


Figura 7.15. Comportamiento del tiempo de inducción en función de la velocidad de corte para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes concentraciones y una temperatura de 25°C. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas indican la tendencia de los datos.

En la Figura 7.16 se muestran los tiempos de inducción para el sistema CTAmetaFB/agua a diferentes concentraciones y 27 °C. A estas condiciones, se presenta un comportamiento

parecido al que se obtuvo a 25°C, sólo que en este caso las desviaciones del comportamiento lineal son más evidentes a bajas velocidades de corte lo cual, como se dijo anteriormente, es debido a la nucleación no homogénea que da lugar a una zona reentrante, que líneas abajo se tratará a detalle. La desviación que se observa a altas velocidades se debe a la formación de una fase nemática. La cercanía de los tiempos de relajación a altas concentraciones se debe a la cercanía de la concentración de superposición c^* , en la que el espesamiento al corte tiende a desaparecer y un adelgazamiento al corte comienza a desarrollarse. La transición de adelgazamiento al corte a espesamiento es más evidente si se observa el inserto de la Figura 7.16 donde se trazan los tiempos de inducción en función de la concentración para una velocidad de corte fija con valor de 400 s^{-1} donde se tiene un máximo a una concentración aproximada de 1.7 seguido por el decaimiento del tiempo de inducción a velocidades mayores.

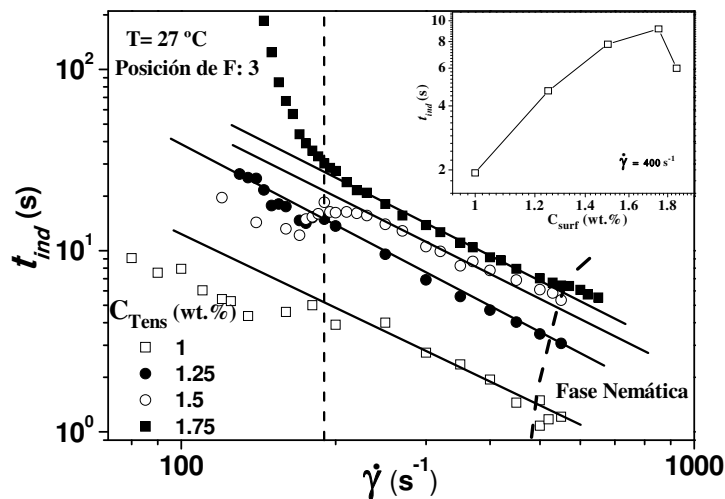


Figura 7.16. Comportamiento del tiempo de inducción en función de la velocidad de corte para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes concentraciones y una temperatura de 27°C. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas indican la tendencia de los datos. Inserto: tiempos de inducción en función de la concentración a una velocidad de 400 s^{-1} .

En la Figura 7.17 se muestran los tiempos de inducción obtenidos a 30°C para el sistema CTAmetaFB/agua, pero la fase nemática es menos evidente lo cual coincide con lo reportado en la literatura [Cappelaere y Cressely, 1995].

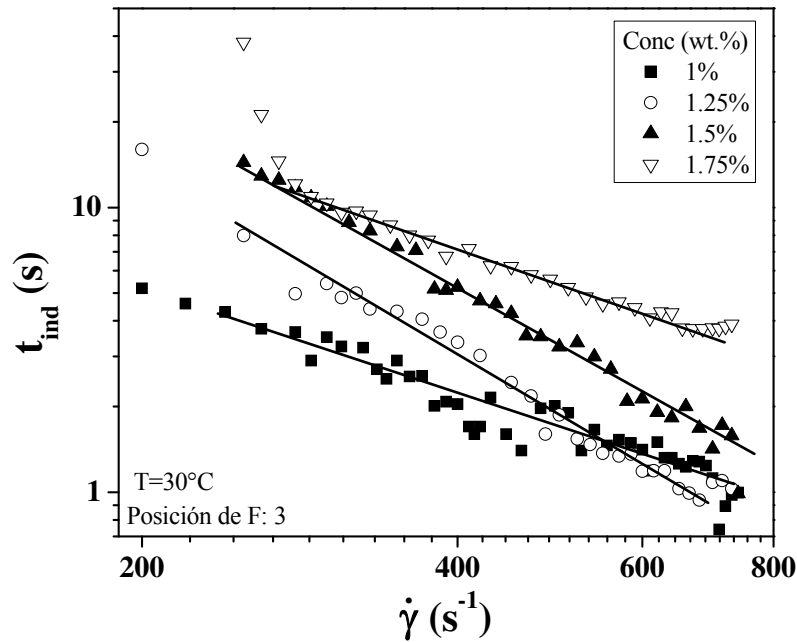


Figura 7.17. Comportamiento del tiempo de inducción en función de la velocidad de corte para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes concentraciones y una temperatura de 30°C. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas indican la tendencia de los datos.

También resulta apropiado hacer una comparación de los tiempos de inducción a diferentes temperaturas en función de la velocidad de corte. La Figura 7.18 muestra los tiempos de inducción para una solución acuosa de CTAmetaFB a una concentración de 1.5 % en peso a diferentes temperaturas. Esta figura indica que el tiempo de inducción aumenta con la temperatura para una velocidad de corte dada conservando su dependencia de ley de potencia con la velocidad de corte.

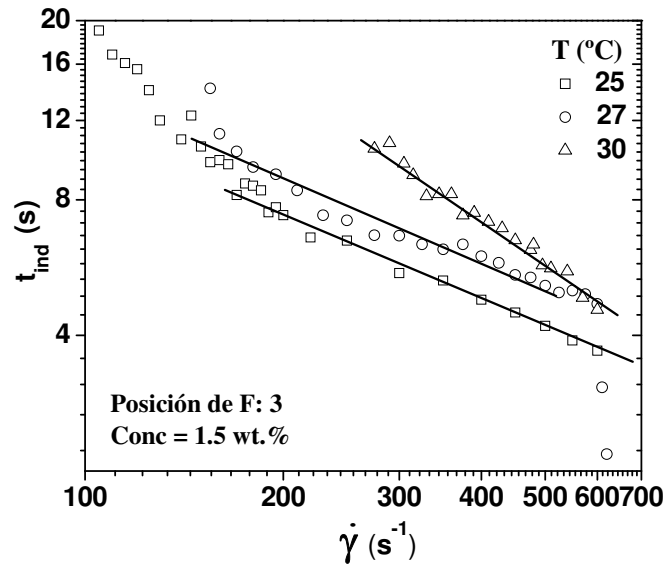


Figura 7.18. Comportamiento del tiempo de inducción en función de la velocidad de corte para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes temperaturas y una concentración de 1.5 % en peso. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas la tendencia de los datos.

La Figura 7.19 muestra los tiempos de inducción para soluciones acuosas de CTApraFB a diferentes concentraciones a una temperatura de 20°C. Al igual que en el sistema anterior, las desviaciones de la tendencia lineal indicada, que se detectan a bajas velocidades de corte, se deben a incertidumbre por la posición de la zona reentrante. La fase nemática también es evidente en este sistema a altas velocidades de corte. Al igual que en el sistema anterior, a altas concentraciones las tendencias de los tiempos de inducción son más próximas entre sí debido a la cercanía de c^* . En el inserto de dicha figura también es evidente la transición de espesamiento a adelgazamiento al corte.

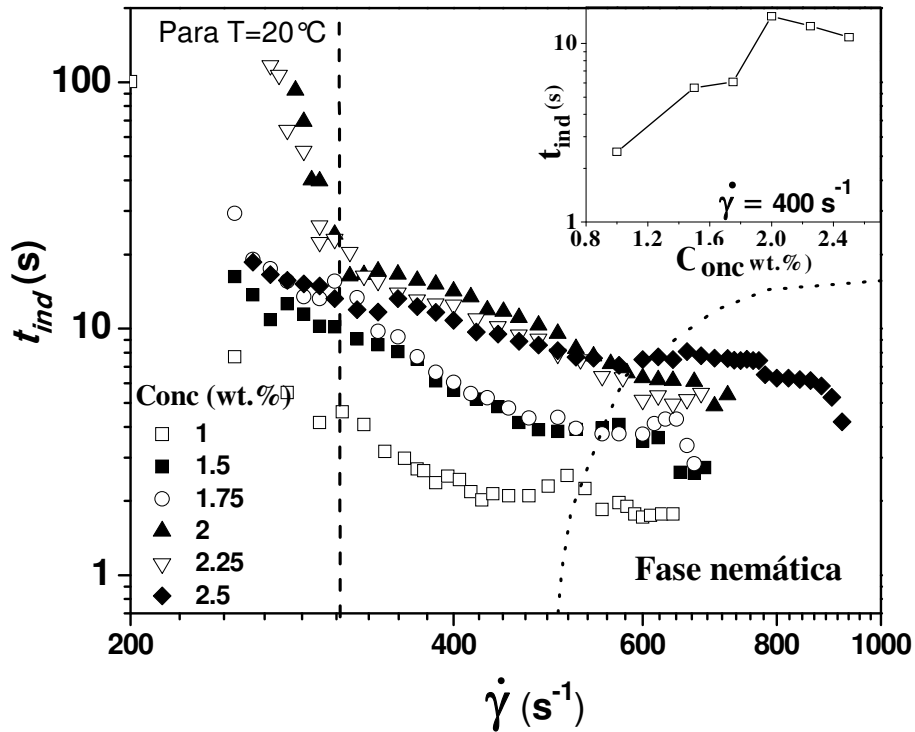


Figura 7.19. Comportamiento del tiempo de inducción en función de la velocidad de corte para el sistema CTAnFB/Agua a diferentes concentraciones y una temperatura de 20°C. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas la tendencia de los datos. Inserto: tiempos de inducción en función de la concentración a una velocidad de 400 s⁻¹.

La Figura 7.20 presenta los tiempos de inducción para una solución acuosa de CTAnFB a una concentración 1.5% en peso a diferentes temperaturas en la cual encontramos que el tiempo de inducción crece con la temperatura para una velocidad de corte dada conservando su dependencia de ley de potencia con la velocidad de corte. Los tiempos de inducción medidos a temperaturas cercanas a la T_k (17 °C) muestran una dependencia tipo ley de la potencia con la velocidad de corte con una pendiente pequeña ($m = -0.015$). A temperaturas más altas, en el intervalo de 20 a 22 °C, la pendiente disminuye a cerca de -2.2, la cual es menor que la exhibida por el sistema CTA3FB/agua. El intervalo de velocidad de corte donde aparece espesamiento al corte disminuye al aumentar la temperatura.

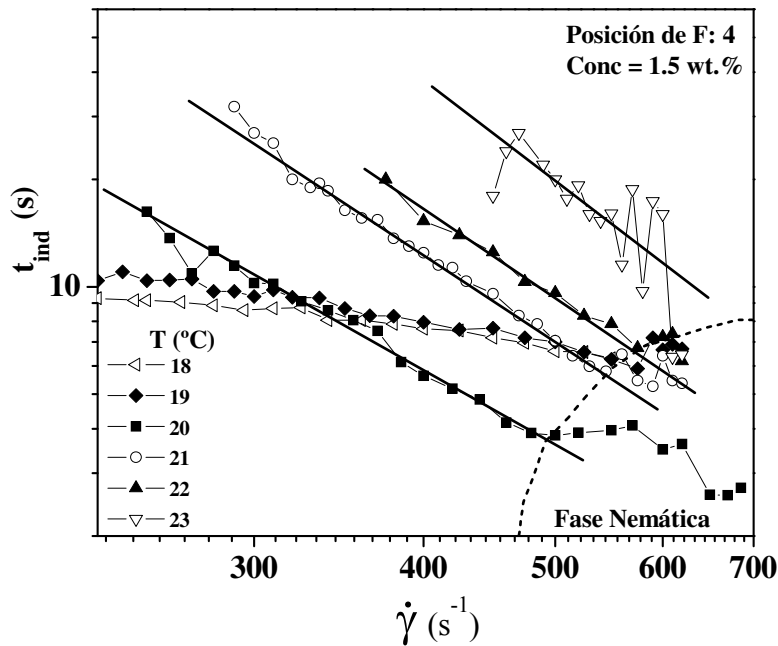


Figura 7.20. Comportamiento del tiempo de inducción en función de la velocidad de corte para el sistema CTAnFB/Agua a diferentes temperaturas y una concentración de 1.5 % en peso. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas la tendencia de los datos.

La Figura 7.21 representa la relajación de esfuerzos normalizada (σ/σ_{EE} , donde σ_{EE} es el esfuerzo de estado estacionario) después del cese del flujo de corte como una función de la velocidad de corte aplicada para una solución 1.25 % en peso de CTAmetaFB a 27 °C. Cuando el flujo de corte es detenido a velocidades inferiores a la velocidad de corte crítica, $\dot{\gamma}_c \sim 120 s^{-1}$ (línea continua) o en experimentos de relajación instantánea de esfuerzo (línea de punteada), el esfuerzo se relaja con un solo tiempo de relajación tipo exponencial. En el régimen de velocidad de corte donde ocurre espesamiento, el esfuerzo se relaja a través de un decaimiento exponencial doble. El esfuerzo se relaja inicialmente de manera muy rápida con un tiempo de relajación (τ_1) y luego con un tiempo de relajación más lenta (τ_2). El tiempo de relajación rápida, (τ_1), se ha asociado a la dinámica de reorientación de la SIS [Oda *et al.*, 1997]. El tiempo más lento (τ_2) fue del orden de segundos ($\tau_2 = 2.8 s$), el cual tiene decaimiento similar a los que ocurren después de la relajación instantánea o la relajación después de ser detenido el experimento a velocidades de corte menores que $\dot{\gamma}_c$; de cualquier manera no se forman SIS bajo esas condiciones; los

tiempos de relajación se asocian a la estructura micelar original. Los tiempos de relajación, σ_2 , están en el intervalo de 1 a 1000 s para varias soluciones micelares diluidas [Ohlendorf *et al.*, 1986; Oda *et al.*, 1997; Berret *et al.*, 1998]. Es evidente en la Figura 7.21 que la relajación de esfuerzos instantánea tiene una pendiente similar, en el ruido experimental, que el de tiempos largos. Además, el tiempo de relajación más corto se hace más rápido conforme la velocidad de corte aplicada se incrementa. Estos comportamientos son similares a los que se atribuyen a soluciones de micelas cilíndricas en el régimen de flujo bandeado donde se forma una fase ordenada bajo corte [Puig *et al.*, 2007]. Debido a estos hechos, se postula que las micelas crecen para formar micelas tipo gusanos bajo corte que las alinea (o una fase de gel), la cual es fuertemente viscoelástica. Por otra parte, el hecho de que la pendiente de las curvas de relajación aumente con el incremento de la velocidad de corte aplicada sugiere que la proporción de la solución original de micelas cilíndricas y la de las *SIS* también cambia con la velocidad de corte.

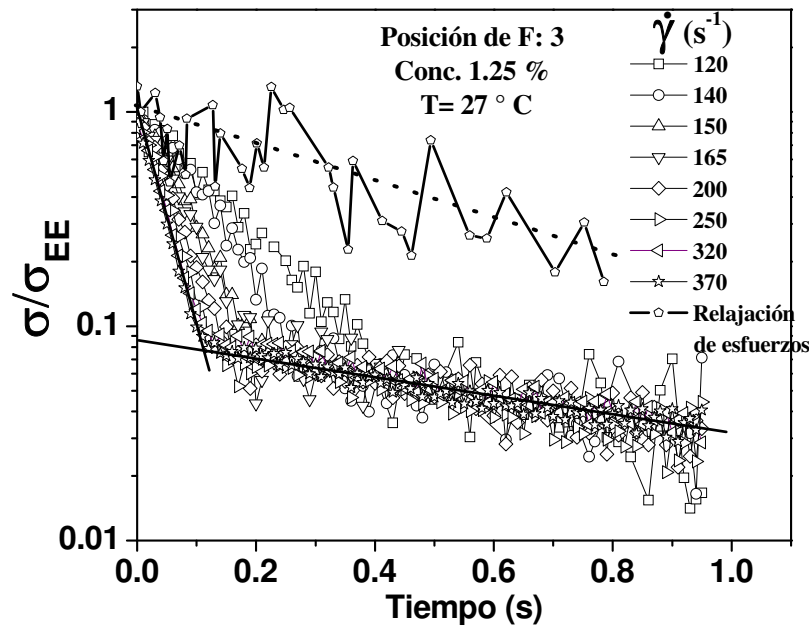


Figura 7.21. Curvas estandarizadas de relajación de esfuerzos después de cese de flujo en estado estacionario obtenido al aplicar diferentes velocidades de corte a una solución de CTAmetaFB 1.25 % en peso a una temperatura de 27°C. La curva marcada como “relajación de esfuerzos” representa la relajación de esfuerzos instantánea, es decir después de una deformación a la muestra.

Se puede obtener la dependencia de tiempos de relajación σ_1 con la velocidad de corte para los diferentes sistemas. Para el CTAmetaFB se obtienen tiempos de relajación con comportamientos diferentes en tres zonas de la velocidad de corte. Una con comportamiento de ley de potencia a bajas velocidades de corte correspondiente a la primer zona de corte como lo reportan Hu *et al.* (1988a), el cual se presentó en la parte teórica y se discutirá en detalle más adelante. Una segunda zona con el mismo tipo de comportamiento pero diferente pendiente correspondiente a la segunda y tercera región de flujo reportada por Hu *et al.* (1988a) (esto por el hecho de que al trabajar a deformación controlada se pasa de la región I a la región III) y una tercera zona con pendiente de signo contrario (región IV reportada por Hu *et al.*, 1988).

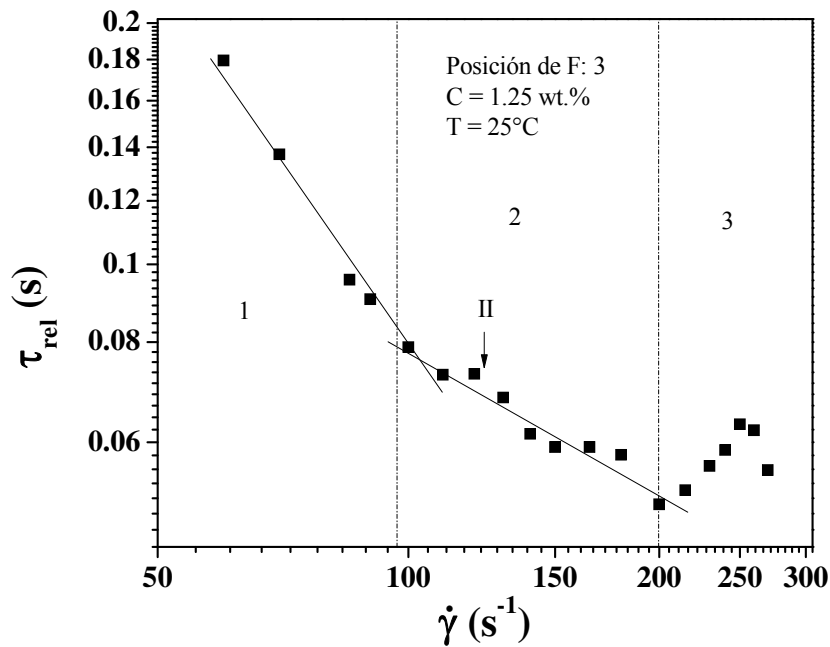


Figura 7.22. *Tiempos característicos de relajación después de cese de flujo en estado estacionario obtenido al aplicar diferentes velocidades de corte a una solución de CTAmetaFB a una concentración de 1.25 % en peso y a una temperatura de 25°C.*

Para el caso del sistema CTAparaFB a 20°C, fue menos evidente la delimitación de las zonas de flujo en relajación de esfuerzos debido a que las correspondientes zonas de flujo se encuentran a velocidades de corte mayores. En la Figura 7.23 se presentan los resultados experimentales de relajación de esfuerzos para una solución 1 % en peso de CTAparaFB

midiendo la relajación del esfuerzo después del cese de flujo a diferentes velocidades de corte a 20°C.

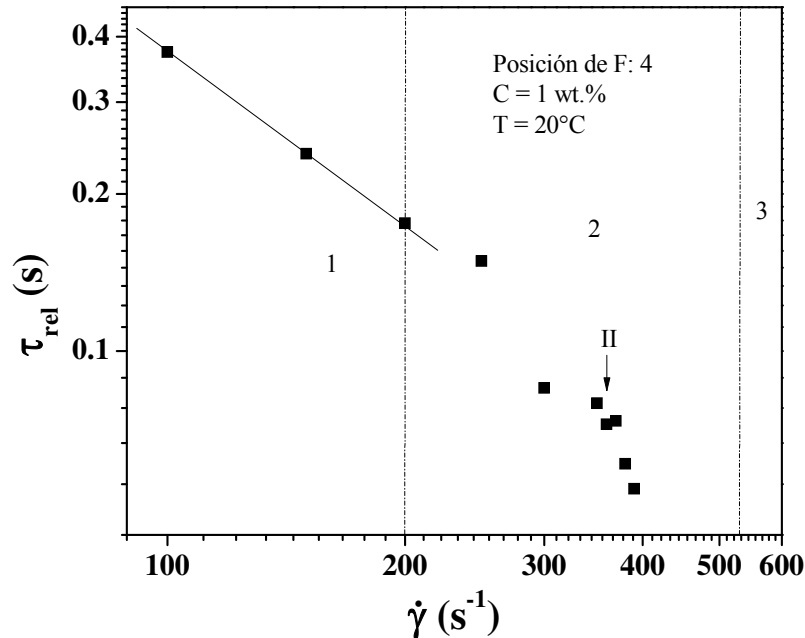


Figura 7.23. Tiempos característicos de relajación después de cese de flujo en estado estacionario obtenido al aplicar diferentes velocidades de corte a una solución de CTAnFB a una concentración de 1 % en peso y a una temperatura de 20°C.

7.4.3. Estado estacionario

En la Figura 7.24 se presentan las curvas de viscosidad y esfuerzo en función de la velocidad de corte para el sistema CTAnFB a una temperatura de 25°C. La línea sólida en esta figura representa la viscosidad del agua a la temperatura de los experimentos, lo que revela que el agua tiene un comportamiento Newtoniano como se esperaba, hasta velocidades de corte alrededor de $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$, después de lo cual se detecta un aumento rápido de la viscosidad a más altas velocidades de corte, debido al efecto de vórtices de Taylor [Cole, 1976]. Las concentraciones de 5, 6 y 7 % de CTAnFB presentan un comportamiento similar al del agua, es decir, Newtoniano. A bajas velocidades de corte la viscosidad no cambia con la velocidad de corte y a altas velocidades aumenta linealmente con la velocidad de corte con una pendiente similar a la del agua, lo cual como se mencionó antes, se debe a efectos de turbulencia.

Observando la parte “a” de la Figura 7.24, es evidente que al aumentar la concentración de tensioactivo aumenta la viscosidad inicial de la solución y al someterla a corte, la velocidad de corte a la que aparece la turbulencia es mayor cuando mayor es la concentración; de manera que es difícil determinar el punto exacto en la concentración donde se pasa de espesamiento al corte a adelgazamiento al corte ya que puede haber competencia entre aumento en la viscosidad aparente debido a la turbulencia y decremento en la misma debido al adelgazamiento. En las curvas para las concentraciones de 8 y 9% en peso, la viscosidad presenta un comportamiento prácticamente horizontal a lo largo de la velocidad de corte, lo cual indica que en ese intervalo de concentración se encuentra la transición de espesamiento a adelgazamiento al corte. En la concentración de 10 % en peso, es clara la presencia de adelgazamiento al corte ya que la viscosidad disminuye a velocidades de corte altas. En la parte “b” de la Figura 7.24, se presenta el comportamiento del esfuerzo en función de la velocidad de corte, el cual también presenta la característica de cambiar de pendiente en la transición a régimen turbulento, el cual se da a una velocidad de corte (γ_i) que en el intervalo donde estos materiales presentan comportamiento Newtonianos su valor es función de las propiedades reológicas del fluido, y en particular, de la viscosidad de corte. Con base en esta figura se concluye que el sistema CTA_oFB/agua no presenta espesamiento inducido por corte a ninguna de las concentraciones estudiadas debido a que este sistema no forma micelas cilíndricas en dichos intervalos de concentración y temperatura.

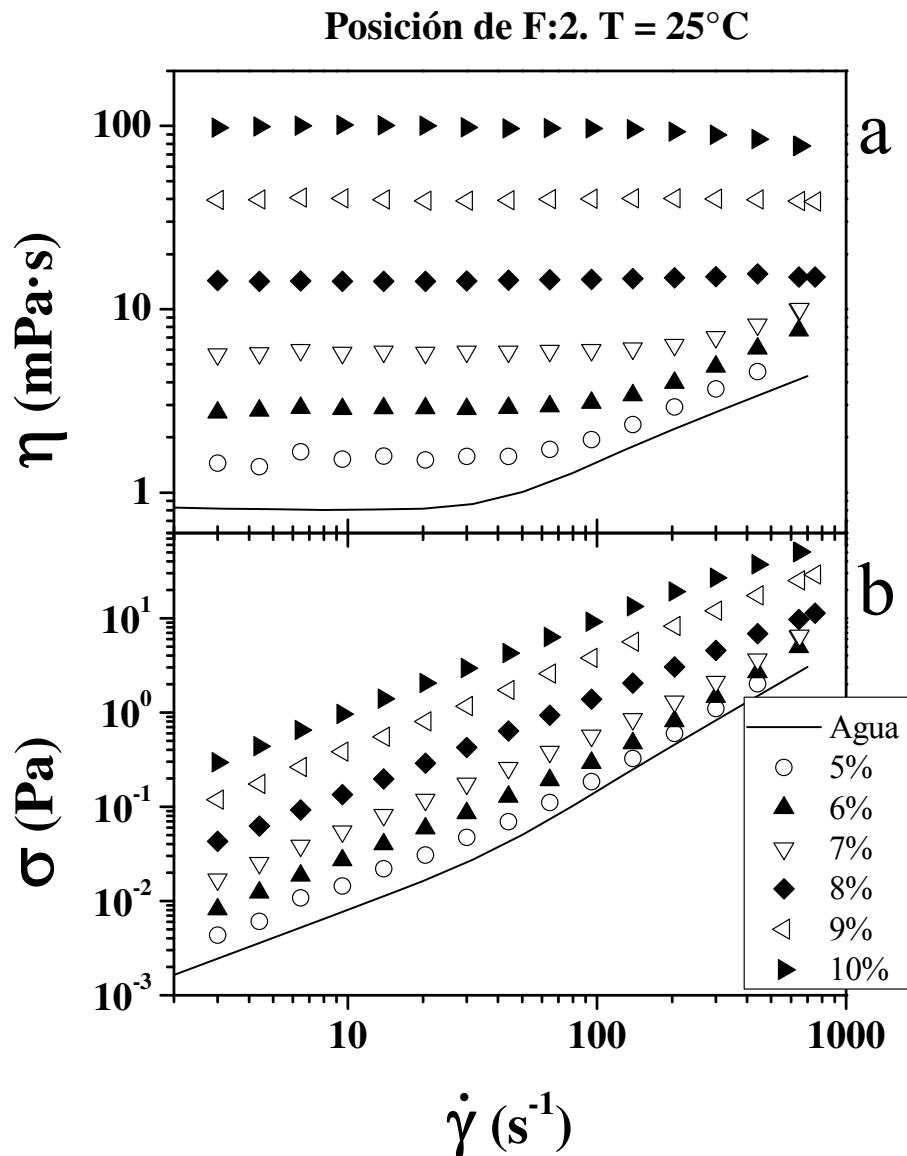


Figura 7.24. Curvas de viscosidad de corte (a) y esfuerzo de corte (b) en estado estacionario versus velocidad de corte para el sistema CTAortoFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso) a una temperatura de 25°C.

La Figura 7.25 muestra las curvas de viscosidad y esfuerzo en función de la velocidad de corte obtenidas al someter a barridos de corte simple en la geometría de platos paralelos a un gap de 1800 micras y bajo condiciones de deformación controlada a muestras de CTAMetaFB con concentraciones de 1 a 2.25% y a temperaturas de 25, 27 y 20°C. Las Figuras 7.25a y 7.25b muestran la viscosidad y esfuerzo de corte, respectivamente, a 25°C. En estas curvas de flujo se

nota como las concentraciones entre 1 y 2% presentan un comportamiento Newtoniano a bajas velocidades de corte, y a altas velocidades aumentan su viscosidad y esfuerzo desviándose del comportamiento de los fluidos Newtonianos mencionado antes. Las concentraciones de 1, 1.25 y quizás 1.5% alcanzan a entrar a la zona de turbulencia antes que se presente la *SIS*. Para la concentración de 2.25 % se tiene adelgazamiento al corte a velocidades de moderadas a altas, mientras a bajas velocidades de corte presenta comportamiento Newtoniano. Las Figuras 7.25c y 7.25d muestran la viscosidad y esfuerzo de corte, respectivamente, a 27°C. El comportamiento de la viscosidad y del esfuerzo de corte a las diferentes concentraciones es similar al obtenido a la temperatura de 25°C solo que en este caso, el espesamiento es menos intenso, es decir la viscosidad (y el esfuerzo) se incrementa menos con el corte a una velocidad dada. Si se compara la curva de viscosidad de 2.25%, mostrada en la Figura 7.25c, con la curva de la misma concentración, mostrada en la figura 7.25^a, revela que al aumentar la temperatura, el adelgazamiento al corte se da a velocidades de corte mayores, en otras palabras es menos intenso y esto aunado a que en la Figura 7.25c la concentración de 2.25% presenta espesamiento al corte (y no turbulencia ya que $\dot{\gamma}_t$ para el valor de η_0 obtenido sería de alrededor de 800 s⁻¹) sugiere que al incrementar la temperatura, la transición de espesamiento al corte a adelgazamiento al corte se desplaza a concentraciones de tensioactivo mayores. Las Figuras 7.25e y 7.25f muestran la viscosidad y esfuerzo de corte respectivamente para una temperatura de 30°C. En este caso se tiene que para todas las concentraciones de tensioactivo estudiadas, el sistema exhibe espesamiento al corte aunque en este caso las intensidades de espesamiento son menores que a temperaturas más bajas.

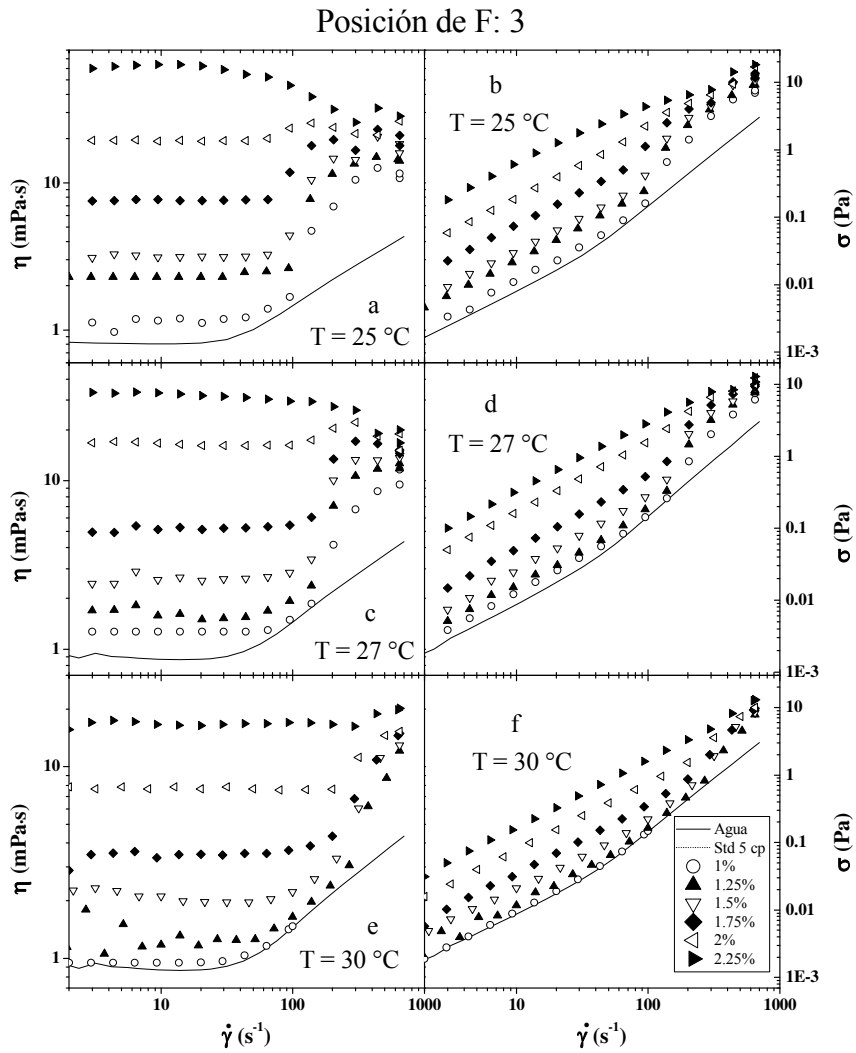


Figura 7.25. Curvas de viscosidad de corte (a, c y e) y esfuerzo de corte (b, d y f) en estado estacionario versus velocidad de corte para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso) y temperaturas de 25, 27 y 30°C.

La Figura 7.26 presenta las curvas de viscosidad y esfuerzo en función de la velocidad de corte obtenidas al someter a barridos de corte simple en la geometría de platos paralelos a un gap de 1800 micras y bajo condiciones de deformación controlada, muestras de CTAparaFB a concentraciones de 1.5 a 3% y 20, 25 y 30°C. Las Figuras 7.26a y 7.26b muestran la viscosidad y esfuerzo de corte respectivamente a 20°C. Estas figuras indican que las soluciones con

concentraciones de 1.5 a 2.25% presentan espesamiento al corte, mientras que las aquellas a concentraciones de 2.75 y 3% presentan adelgazamiento al corte. La muestra con concentración de 2.5% por su parte, parece representar la transición entre espesamiento y adelgazamiento al corte; esto soportado con el hecho de que la $\dot{\gamma}_t$ para esa viscosidad tiene un valor de alrededor de 750 s^{-1} .

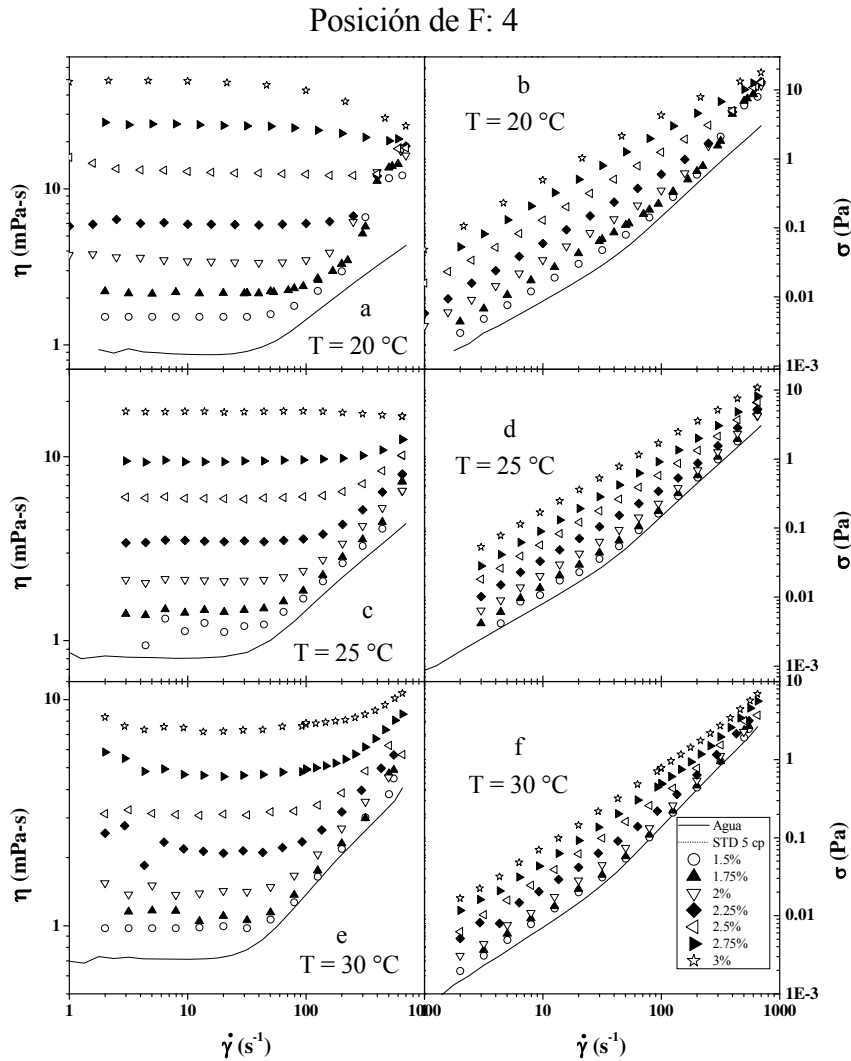


Figura 7.26. Curvas de viscosidad de corte (a, c y e) y esfuerzo de corte (b, d y f) en estado estacionario versus velocidad de corte para el sistema CTAnFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso) y temperaturas de 20, 25 y 30°C.

Las Figuras 7.26c y 7.26d muestran la viscosidad y esfuerzo de corte de muestras de CTApáraFB a diferentes concentraciones, respectivamente, a 25°C. En estas figuras se muestra que el comportamiento de la viscosidad (y del esfuerzo) es Newtoniano a todo lo largo de la velocidad de corte y las concentraciones, excepto para la de 3% en la cual se detecta adelgazamiento al corte. Las Figuras 7.26e y 7.26f muestran la viscosidad y esfuerzo de corte respectivamente a 30°C. Estas figuras indican que el comportamiento Newtoniano con el corte para todas las concentraciones estudiadas ya que el incremento en las curvas a altas velocidades se debe a efectos de turbulencia.

7.4.3.1. Índices de espesamiento

Con el fin de sustraer los efectos de turbulencia de las curvas de flujo, se decidió graficar el índice de espesamiento contra la velocidad de corte para los sistemas y concentraciones que presentaron el fenómeno de espesamiento. El índice de espesamiento se definió como el cociente de dividir la viscosidad en estado estacionario (η) presentada por la muestra entre el valor de la viscosidad presentada por la misma antes de la *STT* ($\eta_{t=0}$). Los experimentos transitorios (de donde se obtuvieron estos datos) se presentan más adelante.

La Figura 7.27 muestra las curvas de índices de espesamiento para soluciones de CTAMetaFB de concentraciones de 1 a 1.75% a 25°C. En todas y cada una de las curvas se observa como la viscosidad aumenta después del tiempo de inducción (a velocidades de corte bajas) hasta llegar a un máximo (a velocidades de corte moderadas) y posteriormente decae (a velocidades de corte altas). Como se mencionó en la parte teórica, a velocidades de corte menores que $\dot{\gamma}_c$, la curva de flujo es monótonica con pendiente cero para la viscosidad. A velocidades mayores que $\dot{\gamma}_c$ se detecta una zona reentrante con grandes fluctuaciones en la viscosidad y que sólo se observa bajo condiciones de esfuerzo controlado mientras que bajo condiciones de deformación controlada hay una discontinuidad en los datos. [Hu *et al.*, 1988a] Posteriormente el aumento en la viscosidad es producido por nucleación homogénea. A mayores velocidades de corte, la *SIS* se rompe mecánicamente [Hu *et al.*, 1988b] y/o las micelas tipo gusano se alinean con el flujo [Berret *et al.*, 2001] ocurriendo así adelgazamiento al corte.

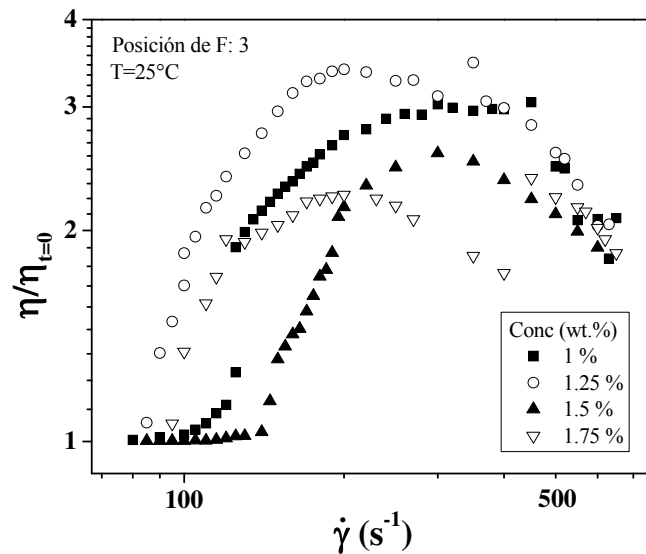


Figura 7.27. Curvas de viscosidad de corte normalizada (índice de espesamiento) en estado estacionario versus velocidad de corte para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso) y a una temperatura de 25°C.

La Figura 7.28 presenta las curvas de índices de espesamiento para soluciones de CTAmetaFB de concentraciones de 1 a 1.75% a 27°C. Al igual que en el caso anterior, las curvas presentan el mismo patrón de comportamiento sólo que aquí los índices de espesamiento son menores que en el caso de 25°C. La Figura 7.29 presenta las curvas de índices de espesamiento para soluciones acuosas de CTAmetaFB de concentraciones de 1 a 1.75% a 30°C. Al igual que en los casos anteriores, las curvas presentan el mismo patrón de comportamiento excepto que ahora son más parecidas entre sí.

En la Figura 7.30 se muestra el índice de espesamiento máximo del sistema CTAmetaFB/Agua como función de la concentración de tensioactivo a las diferentes temperaturas a las que se estudió el sistema. El máximo de los espesamientos se obtuvo a 25°C y 1.25 % en peso de tensioactivo, siendo ésta la concentración que presenta mayor índice de espesamiento a cualquiera de las temperaturas estudiadas en este sistema. Aunque el índice máximo de espesamiento se mantiene en la concentración de 1.25%, la diferencia con las demás concentraciones estudiadas disminuye al aumentar la temperatura.

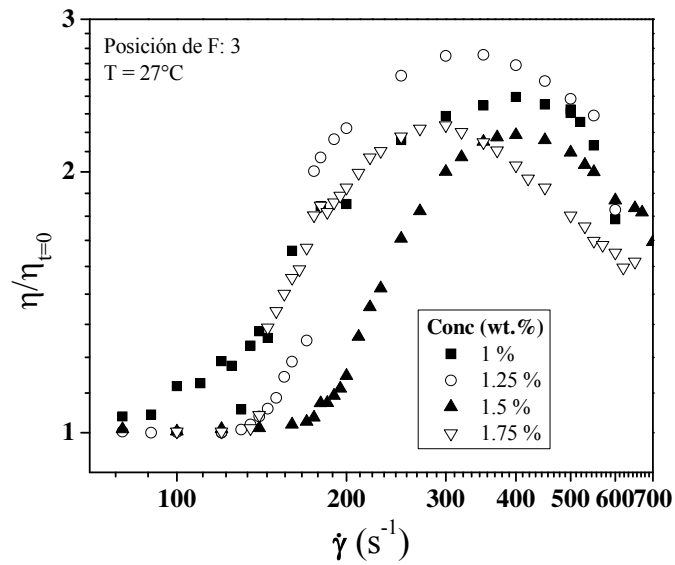


Figura 7.28. Curvas de viscosidad de corte normalizada (índice de espesamiento) en estado estacionario versus velocidad de corte para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso) y a una temperatura de 27°C.

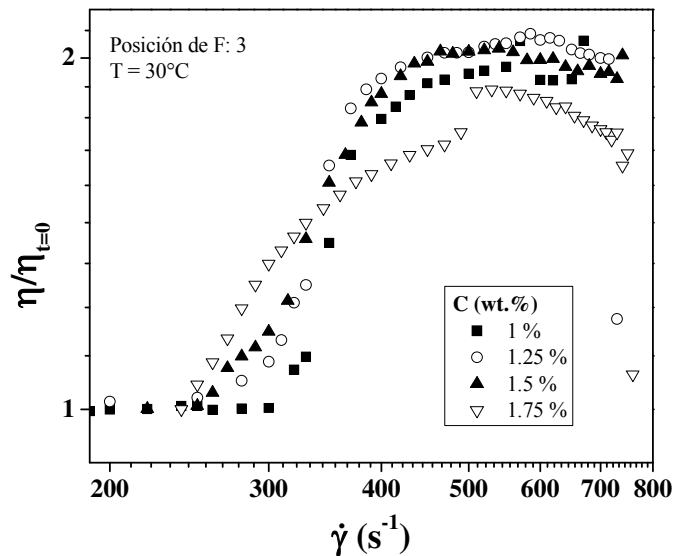


Figura 7.29. Curvas de viscosidad de corte normalizada (índice de espesamiento) en estado estacionario versus velocidad de corte para el sistema CTAmetaFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso) y a una temperatura de 30°C.

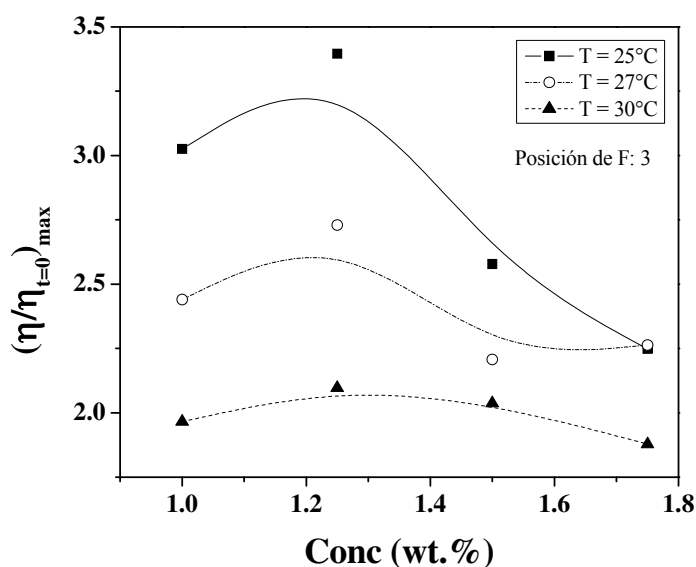


Figura 7.30. Índice de espesamiento máximo versus concentración de tensioactivo (% en peso) para el sistema CTAmetaFB/Agua a temperaturas de 25, 27 y 30°C.

La Figura 7.31 muestra las curvas de índices de espesamiento para soluciones de CTApraFB de concentraciones de 1 a 2.5% a 20°C. Este sistema únicamente presentó espesamiento al corte a 20°C. Las curvas del índice de espesamiento presentaron la misma forma que en el caso del sistema presentado anteriormente, es decir, inducción-espesamiento-adelgazamiento. De igual manera, hay un máximo en el índice de espesamiento correspondiente a una concentración de 1.75%.

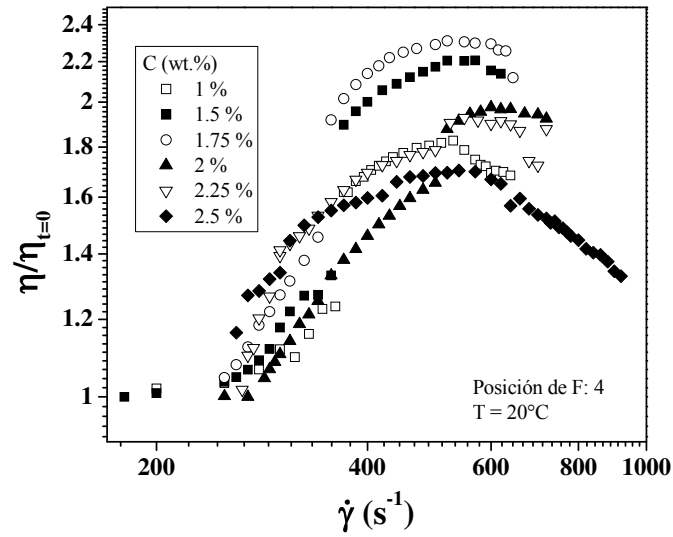


Figura 7.31. Curvas de viscosidad de corte normalizada (índice de espesamiento) en estado estacionario versus velocidad de corte para el sistema CTApapaFB/Agua a diferentes concentraciones (% en peso) y a una temperatura de 20°C.

En la Figura 7.32 se muestra el índice de espesamiento máximo del sistema CTApapaFB/Agua como función de la concentración de tensioactivo a 20°C. El índice de espesamiento máximo se dio a 1.75 % en peso de tensioactivo.

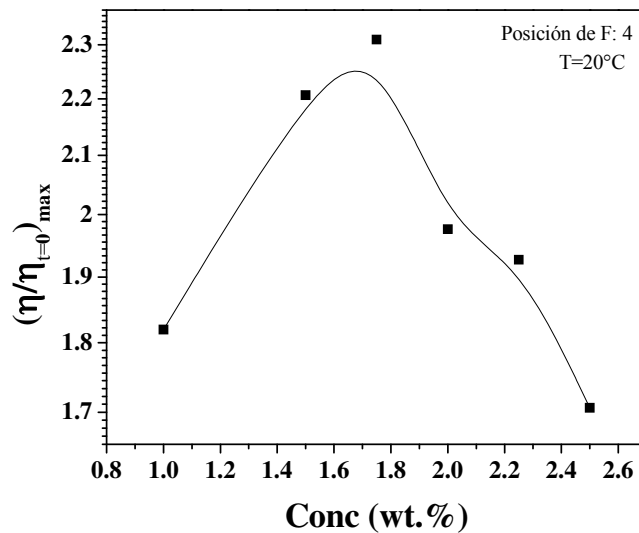


Figura 7.32. Índice de espesamiento máximo versus concentración de tensioactivo (% en peso) para el sistema CTApapaFB/Agua a una temperatura de 20°C.

7.4.3.2. Barridos de corte

La Figura 7.33 muestra barridos de corte en estado estacionario trabajando a deformación controlada (■) y a esfuerzo controlado (□) para el sistema CTAnFB siendo n la sustitución del flúor en las posiciones orto (F: 1), meta (F: 2) y para (F: 3). La línea punteada representa al agua, los símbolos vacíos representan un barrido de corte a esfuerzo controlado y los símbolos rellenos un barrido de corte trabajando a deformación controlada. La Figura 7.33a corresponde al sistema CTAortoFB/agua a una concentración de 5% en peso y 25°C. En este caso y como se mostró anteriormente, el sistema no presenta espesamiento al corte y la muestra se comporta como un fluido Newtoniano con una viscosidad mayor que la del agua. La Figura 7.33b reporta el esfuerzo versus velocidad de corte para los dos tipos de experimento, para el sistema CTAmetaFB/agua a una concentración de tensioactivo del 1.27% y 27°C. En esta figura se ve claramente como al hacer el experimento a esfuerzo controlado, la zona reentrante (que se localiza a una velocidad de corte entre 160 y 170 s⁻¹ y viscosidad de alrededor de 1 mPa·s) se observa en forma continua, formando una especie de s mientras que en el barrido llevado a cabo controlando la velocidad de corte hay una discontinuidad en esa zona y tanto a velocidades mayores como a velocidades menores, los datos obtenidos en los dos modos presentan la misma tendencia. La Figura 7.33c corresponde al sistema CTAparaFB/agua a una concentración de 1.5% y 20°C. En este caso, al igual que en el caso mostrado en la Figura 7.33b, también se presenta un salto en los datos obtenidos a deformación controlada mientras que los datos obtenidos en el modo de esfuerzo controlado trazan la zona reentrante.

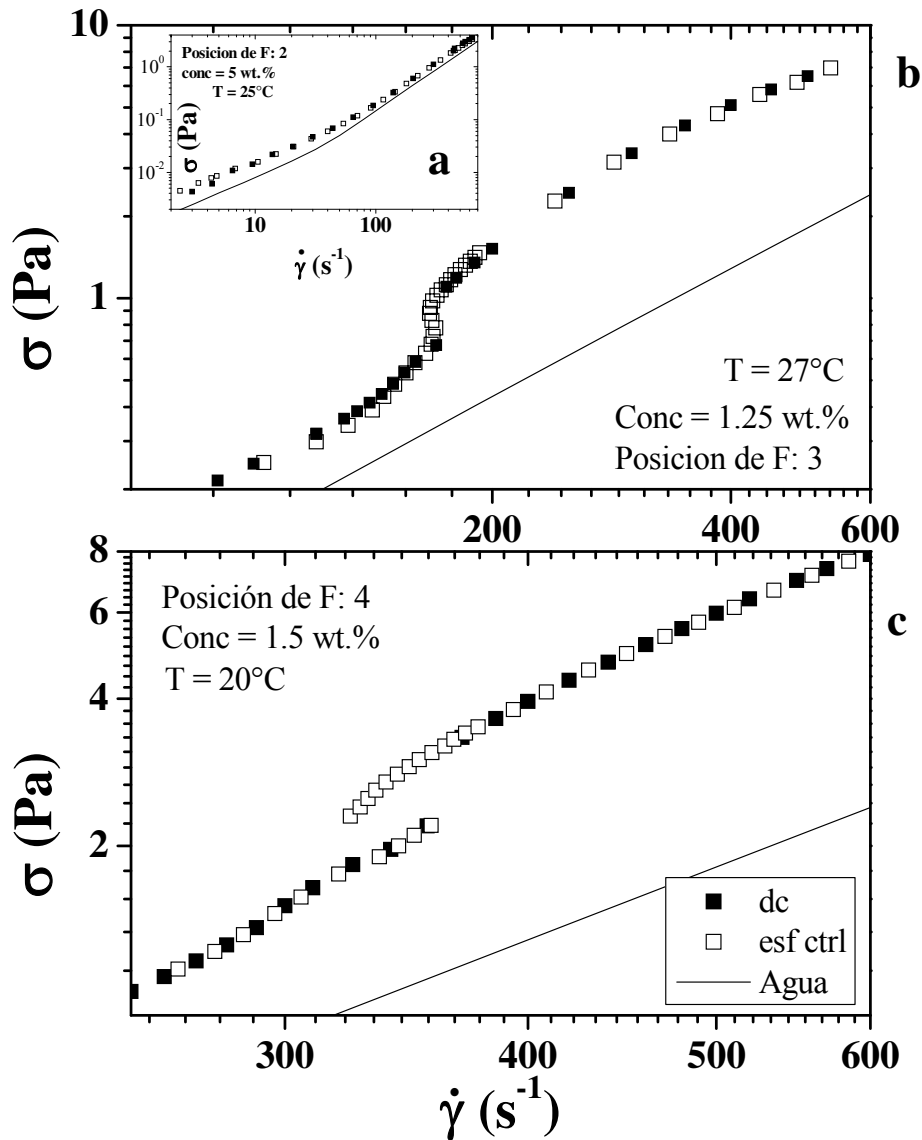


Figura 7.33. Curvas de esfuerzo en flujo en estado estacionario para los sistemas a) CTAortoFB (inserto) b) CTAmetaFB y c) CTApraFB a las condiciones indicadas en la figura. En las tres figuras, los símbolos abiertos representan experimentos hechos bajo condiciones de esfuerzo controlado y los símbolos cerrados representan experimentos realizados a deformación controlada. La línea sólida representa al agua.

La Figura 7.34 muestra el esfuerzo de corte (Fig. 7.34a) y la viscosidad de corte relativa (η_{app}/η_0 , donde η_0 es la viscosidad newtoniana detectada antes de espesamiento) (Fig. 7.34b),

contra velocidad de corte en el modo de esfuerzo controlado (cuadrados abiertos) y el modo de deformación controlada (cuadrados cerrados), para el 1.25 % en peso CTAmetaFB en agua a 27°C. En lo sucesivo se usará la nomenclatura descrita por Lerouge y Berret (2010) y/o Hu *et al.*, (1988a), donde se definen tres regiones para las mediciones de deformación controlada (1 a 3) y cuatro para las mediciones de esfuerzo controlado (I - IV). Se pueden distinguir tres regímenes de flujo en mediciones bajo deformación controlada: para velocidades de corte menores que el valor crítico, $\dot{\gamma}_c = 130 \text{ s}^{-1}$ (flecha A), sólo se detecta comportamiento Newtoniano (Régimen 1, ver Figura 7.34b). Para velocidades de corte mayores a $\dot{\gamma}_c$, el esfuerzo y la viscosidad relativa aumentan y se desvían del comportamiento Newtoniano; esta transición (Régimen 2; ver Figura 7.34b) hacia espesamiento al corte es continua hasta $\dot{\gamma} \approx 170 \text{ s}^{-1}$, donde hay una discontinuidad en el esfuerzo o salto de esfuerzo, y en la viscosidad relativa. Este comportamiento se ha asociado a la nucleación no homogénea de la SIS [Boltenhagen *et al.*, 1997; Hu *et al.*, 1998]. Después de este salto, tanto el esfuerzo de corte como la viscosidad relativa continúan incrementándose monótonicamente con la velocidad de corte hasta aproximadamente $\dot{\gamma} = 340 \text{ s}^{-1}$ (flecha B en Fig. 7.34b), donde el esfuerzo presenta una inflexión y la viscosidad relativa un máximo. Este aumento monótonico es debido a que las SIS son producidas por nucleación homogénea [Hu *et al.*, 1998]. A velocidades de corte mayores (Régimen 3; ver Figura 7.34b), la viscosidad relativa sigue el comportamiento de adelgazamiento por corte (Fig. 7.34b). El salto en el esfuerzo y en la viscosidad relativa se ha observado en CTAT/agua [Macías *et al.*, 2001] y intris(2-hydroxyethyl)-tallowalkyl-ammoniumacetate/NaSal (TTAA/Sal) en soluciones micelares diluidas [Hu *et al.*, 1998]. Sin embargo, otros autores han encontrado un aumento monótonico en el flujo de corte por reometría en el modo de deformación controlada [Berret *et al.*, 2002; Weber *et al.*, 2002; Gámez-Corrales *et al.*, 1999; Oelschlaeger *et al.*, 2002; Oda *et al.*, 1997; Berret *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 2002; Choi *et al.*, 2000; Sung *et al.*, 2003; Kim y Yang, 2000; Muller *et al.*, 2004; Torres *et al.*, 2007].

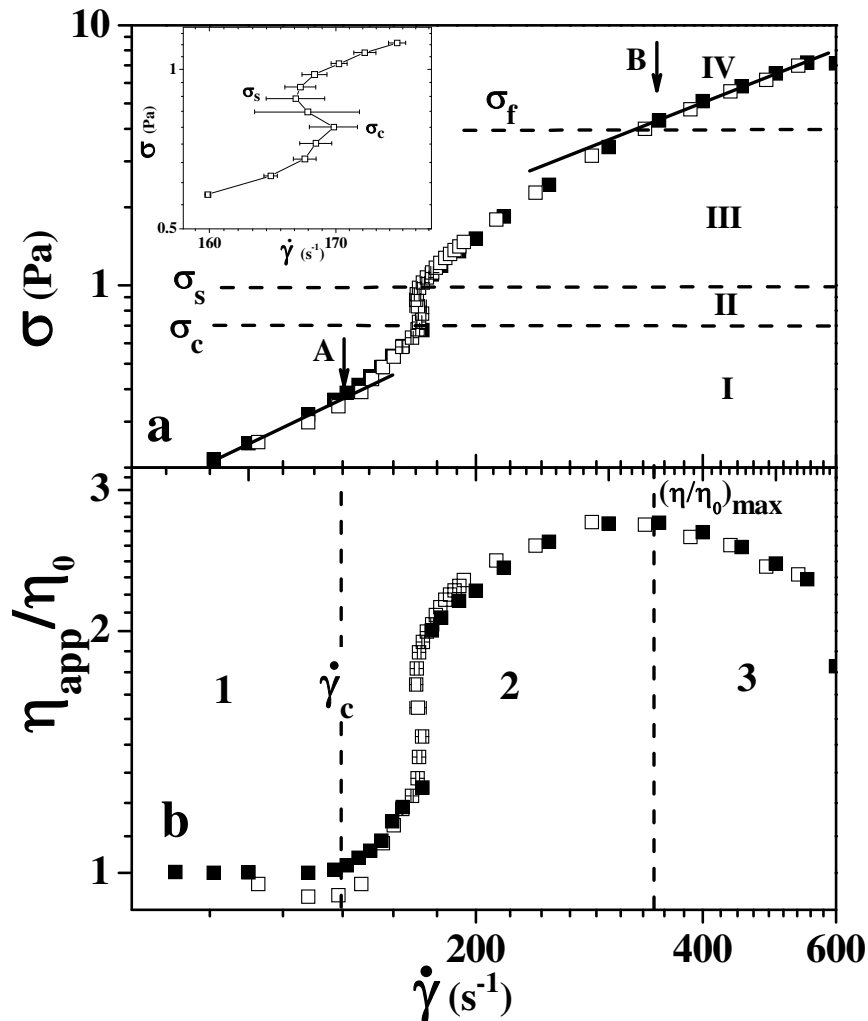


Figura 7.34. a) curvas de esfuerzo de corte en estado estacionario trabajando a deformación controlada (■) y a esfuerzo controlado (□) versus velocidad de corte y b) curvas de viscosidad de corte en estado estacionario trabajando a deformación controlada (■) y a esfuerzo controlado (□) versus velocidad de corte para el sistema CTAmetaFB a una concentración de 1.25 % en peso y una temperatura de 27°C. Inserto: Ampliación de la zona reentrante con líneas de desviación auxiliares.

De acuerdo a la delimitación en los resultados obtenidos al trabajar bajo esfuerzo controlado los cuatro regímenes se presentaron en CTAmetaFB. La Figura 7.34a presenta una curva típica de espesamiento al corte en la cual se localizan cuatro regiones [Hu *et al.*, 1988a]: la Región I a esfuerzos bajos y bajas velocidades de corte y en la cual la solución se comporta

como Newtoniana hasta la velocidad de corte crítica $\dot{\gamma}_c$ localizada en la figura por la letra A. La Región II donde se detecta una zona reentrante la cual se detecta unicamente bajo condiciones de esfuerzo controlado. La Región III situada por encima de la zona reentrante y en la cual la viscosidad crece monótonicamente y la SIS es producida por nucleación homogénea. La Región IV la estructura inducida por corte se rompe mecánicamente y/o las micelas alargadas se alinean con el flujo y ocurre adelgazamiento al corte. El punto en el que comienza esta región ($\dot{\gamma}_{tin}$) es el mismo en el que se tiene el máximo índice de espesamiento y en la figura está indicado por la letra B.

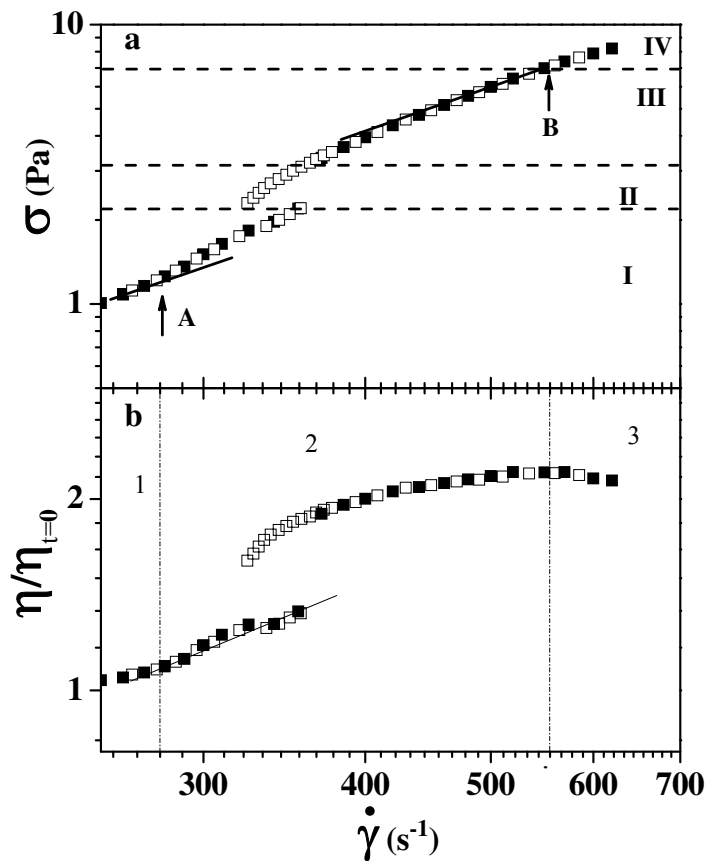


Figura 7.35. a) curvas de esfuerzo de corte en estado estacionario trabajando a deformación controlada (■) y a esfuerzo controlado (□) versus velocidad de corte y b) curvas de viscosidad de corte en estado estacionario trabajando a deformación controlada (■) y a esfuerzo controlado (□) versus velocidad de corte. El sistema usado es CTAnFB a una concentración de 1.5 wt.% y una temperatura de 20°C.

En la Figura 7.35a se indican también las cuatro regiones definidas por Hu y col. (1988) para el sistema CTApraFB a una concentración de 1.5 % en peso y 20°C; al igual que en la figura anterior, las letras A y B muestran la ubicación de $\dot{\gamma}_c$ y $\dot{\gamma}_{tin}$, respectivamente. En la Figura 7.35b se muestran también tres regiones: Newtoniana (1), espesamiento al corte (2) y adelgazamiento al corte (3). En este caso la zona reentrante es amplia en velocidad de corte pero estrecha en esfuerzo, razón por la cual fue imposible seguirla completamente incluso en el modo de esfuerzo controlado ya que se presentó un salto a un esfuerzo poco mayor que 2 Pa.

La Figura 7.36 muestra la primera diferencia de esfuerzos normales ($N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$). Se presenta el esfuerzo de corte (σ) como función de la velocidad de corte obtenido bajo condiciones de deformación controlada para una muestra CTAMetaFB 1.25 % en peso a 27°C. A bajas velocidades de corte, N_1 es cero mientras el esfuerzo de corte se incrementa linealmente con una pendiente de uno, lo que indica comportamiento Newtoniano (puramente viscoso) (Régimen 1). A la velocidad de corte crítica $\dot{\gamma}_c (= 160 \text{ s}^{-1}$, flecha), N_1 crece fuertemente cerca de dos órdenes de magnitud indicando una fuerte transición de comportamiento viscoso a viscoelástico. El esfuerzo de corte exhibe un salto más pequeño que el presentado por N_1 . Después de este salto, σ y N_1 se mantienen creciendo monótonamente con la velocidad de corte hasta cerca de $\dot{\gamma} = 340 \text{ s}^{-1}$, donde ambos presentan una inflexión. Este aumento monótonico es debido a que las *SIS* son producida por nucleación homogénea generando una fase de gel altamente viscoelástica (Régimen 2) [Hoffmann *et al.*, 1991]. A velocidades de corte mayores (340 a 530 s^{-1}), donde la viscosidad exhibe adelgazamiento por corte, σ and N_1 aumentan linealmente con la velocidad de corte con pendientes iguales a 1.0 y 2.0, respectivamente. A velocidades de corte mayores, tanto σ como N_1 permanecen constantes y una fase oscilante se detecta visualmente. El recuadro en la figura representa N_1 y $\dot{\gamma}$ como una función del esfuerzo de corte obtenido en mediciones de esfuerzo controlado. A bajos esfuerzos de corte en la zona newtoniana (Régimen I), N_1 se mantiene constante y cercana a cero. En esfuerzos de corte cercanos a 0.5 Pa, N_1 aumenta bruscamente y luego se detecta un máximo a 0.6 Pa. Este máximo coincide con el inicio de la zona re-entrante (Régimen II). En el intervalo de $\sigma_c < \sigma < \sigma_s$, N_1 disminuye y se observaron un máximo y un mínimo, que coinciden respectivamente con el mínimo y máximo de la curva $\dot{\gamma}(\sigma)$. Estos sugieren que la muestra exhibe un comportamiento elástico decreciente y creciente en el máximo y el mínimo, respectivamente. En el régimen III,

donde el SIS se producen por nucleación homogénea, N_1 exhibe un fuerte incremento de alrededor de un orden de magnitud hasta un máximo seguido por una meseta. Este fuerte aumento es debido a la formación de una fase altamente elástica.

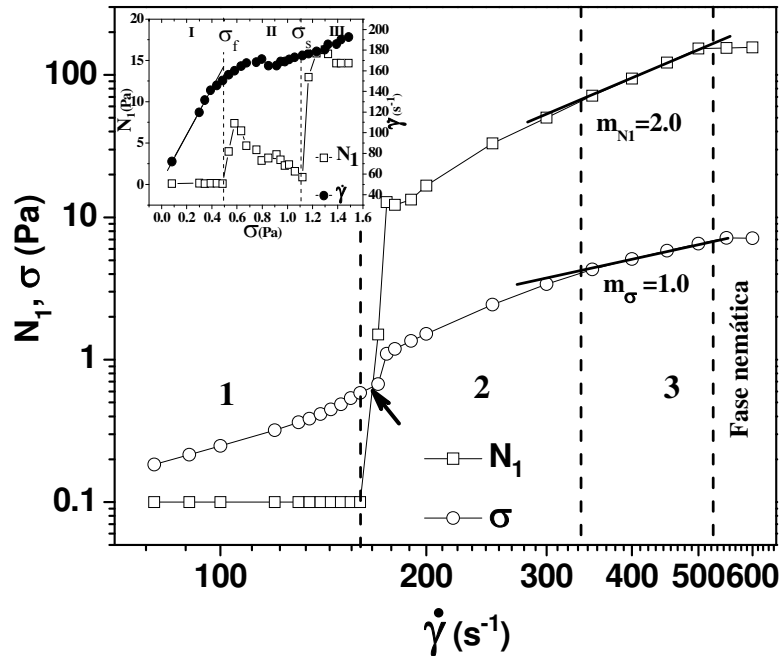


Figura 7.36. Primera diferencia de esfuerzos normales y esfuerzos de corte en función de la velocidad de corte para CTAmataFB a una concentración de 1.25% en peso a 27°C. Las líneas solidas resultan del mejor ajuste a una ecuación tipo ley de la potencia. Inserto: Primera diferencia de esfuerzos normales y velocidad de corte en función del esfuerzo de corte para CTAmataFB a una concentración de 1.25% en peso a 27°C obtenida de mediciones bajo condiciones de esfuerzo controlado.

7.5. Conclusiones

En este trabajo se presenta el comportamiento de espesamiento al corte de soluciones micelares preparadas con tensioactivos homólogos fluorobenzoatos de cetiltrimetilamonio, en el que el flúor se encuentra en la posición 2 - (CTAortoFB), 3 - (CTAmataFB) o 4 - (CTAparaFB) del anillo aromático contraión. Se ha demostrado que la posición de flúor modifica fuertemente el comportamiento reológico y de fases de estas soluciones micelares diluidas, ya que altera la

hidrofobicidad del contraíón. Aquí se muestra que sólo los tensioactivos 3- y 4-fluorobenzoato de cetiltrimetilamonio exhiben espesamiento al corte dentro del intervalo de velocidad de corte (o esfuerzo de corte) examinado, siendo el efecto la más fuerte cuando se emplea el contraíón 3FB. Nuestros resultados indican que los tensioactivos 3 - y 4- forman una fase fuertemente viscoelástica como se deduce del aumento del esfuerzo de corte y del gran aumento en la primera diferencia de esfuerzo normal (N_1) determinada aquí después del esfuerzo crítico (o velocidad de corte) para espesamiento por corte. Por otra parte, los resultados indican que tanto el esfuerzo de corte como la primera diferencia de esfuerzos normales tienen discontinuidades en la región donde aparece las *SIS* cuando los experimentos se llevan a cabo mediante el modo de deformación controlada, mientras que el esfuerzo cortante es constante y exhibe una región re-entrante cuando las mediciones se llevan a cabo bajo condiciones de esfuerzo controlado. Además, se propone que la hidrofobicidad del fluorobenzoato (y otros) contraíones se puede determinar cualitativamente mediante mediciones reológicas y que los contraíones estudiados aquí sigue una secuencia similar a la descrita por la serie de Hoffmeister.

7.5 Bibliografía

Ait-Kadi A.M., Grmela A., Carreau P.J., *Rheol Acta* **1988**, 27, 241.

Alfaro J., Tesis Doctoral, Universidad de Guadalajara, **2010**.

Alfaro J. Landázuri G., González-Álvarez A., Macías E.R., Fernandez V.V.A., Schulz P.C., Rodríguez J.L., Soltero J.F.A., *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 351, 171–179

Baezly K.M., *Rheometry. Industrial Applications*, Research Studies Press, chap 7, **1980**.

Bandyopadhyay R, Sood A.K., *Europhys. Lett.* **2001** , 56 (3), 447-453 .

Barnes H. A., Hutton J.F. Walters K., "An introduction to rheology". Elsevier Science B. V., Rheology series, volume 3, **1989**.

Barnes H.A., *J Non Newtonian Fluid Mech.* **1997**, 70, 1.

Bautista F., Soltero J.F.A., Macías E. R., Puig J. E., Manero O., *J Phys. Chem. B.* **2002**, 106, 13018-13026.

Berret J.F., Lerouge S., Decruppe J.P., *Langmuir* **2002**, 18, 7279.

Berret J.F., in *Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, R.G. Weiss, and P. Terech (Eds.), Springer, Secaucus, NJ **2006**.

Berret J.F., Gárnez-Corrales R., Lerouge S., Decruppe J.P., *Eur. Phys. J. E.* **2000**, 2 (4), 343350.

Berret J.F., Gárnez-Corrales R., Oberdise J., Walker L.M., Lindner P., *Europhys. Lett.* **1998**, 41, (6), 677-682.

Berret J.F., Garnez-Corrales R., Séréro Y., Molino F., Lindner P., *Europhys. Lett.* **2001**, 54, (5), 605-611.

Boltenhagen P., Hu Y., Mathys E.F., Pine D.J., *Eurphys. Lett.* **1997**, 38 (5), 389-394.

- Cappelaere E., Cressely R., Decruppe J.P., *Colloids Surf A* **1995**, 104, 353-52.
- Choi D.G., Kim W.J., Yang S.M., *Korea-Australia Rheol. J.* **2000**, 12, (3/4), 143-149.
- Cole J., *J. Fluid Mechanics*, **1976**, 75, 1.
- Escalante J. I., Gradzielski M., Hoffmann H. y Mortensen K., *Langmuir* **2000**, 16, (23), 8653-8663.
- Escalante J.I., Escobar D., Macias E.R., Perez-Lopez J.H., Bautista F., Mendizabal E., Puig J.E., Manero O., *Rheol. Acta* **2007**, 46, (3), 685-691.
- Escalante J.I., Macias E.R., Bautista F., Perez-Lopez J.H., Soltero J.F.A., Puig J.E., Manero O., *Langmuir* **2003**, 19 (17), 6620-6626.
- Fischer P., Wheeler E.K., Fuller G.G., *Rheol. Acta* **2002**, **41** (1-2), 35-44.
- Gamez-Corrales R., Berret J.F., Walker L.M., Oberdisse J., *Langmuir* **1999**, 15, 6755.
- Gravsholt S., *Proc. Int. Congr. Rheol.* **1980**, 8, 629.
- Hartmann V., Cresseley R., *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 169.
- Hartmann V., Cresseley R., *Colloids Surfaces A* **1997c**, 121, (2-3), 151-162.
- Hartmann V., Cresseley R., *Europhys. Lett.* **1997b**, 40, (6), 691-696.
- Hartmann V., Cresseley R., *J Phys. II France* **1997a**, 7 (8), 1087-1098.
- Herle V., Fischer P., Windhab E.J., *Langmuir* **2005**, 21 (20), 9051-9057.
- Hoffmann H., Hofmann S., Rauscher A., Kalus J., *Progr. Colloid. & Polym. Sci.*, **1991**, 84, 24.
- Hofmann S., Rauscher A., Hoffmann H., *Phys. Chem.* **1991**, 95, 153-164.
- Hoffmann H., Ulbricht W., in *Structure-Performance Relationships in Surfactants*, K. Kesumi and M. Ueno (Eds.), Surfactant Sci. Series Vol. 70, Marcel Dekker, New York, **1997**.

-
- Hoffmann R.L., *J Rheol.* **1998**, 42 (1), 111-123.
- Hu Y., Matthys E.F., *Rheol. Acta.* **1995**, 34, 450-460
- Hu Y., Wang S.Q., Jamieson A.M. *J. Rheol.* **1993**, 37, 531.
- Hu Y., Rajaram C.V., Wang S.Q., Jamieson A.M., *Langmuir* **1994**, 10, (1), 80-85.
- Hu Y.T., Boltenhagen P., Mathys E., Pine D.J., *J Rheol* **1988**, 42, (5), 1209-1229a.
- Hu Y.T., Boltenhagen P., Pine D.J., *J Rheol* **1988**, 42 (5), 1185-10208b.
- Hu Y.T., Matthys E., *J. Rheol.* **1997**, 41 (1), 151-166.
- Hunter R.J., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press **1993**.
- Israelachvili J.N., *Intermolecular & Surface Forces*. Academic press. **1992**.
- Kalus J., Hoffmann S., Chen H., Lindner P., *J Phys. Chem.* **1989**, 93, 4267-4282.
- Keller S., Boltenhagen P., Pine D., Zasadzinski, *J Phys Rev. Lett.* **1998**, 80, 2725.
- Kim W.J., Yang, S.M., *Langmuir* **2000**, 16 (15), 6084.
- Koch S., Scheneide T., Küter W., *J Non-Newtonian Fluid Mech.* **1998**, 78, (1), 47-59.
- Koehler R.D., Raghavan S.R., Kaler E.W., *J Phys. Chem. B* **2000**, **104** (47), 11035-11044.
- Landázuri G., Alvarez J., Carvajal F., Macías E.R., González-Álvarez A., Schulz E.P., Frechero M., Rodríguez J.L., Minardi R., Schulz P.C., Soltero J.F.A., *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 370, 86–93.
- Laughlin R.G., *Advances in Liquid Crystals*, Academic Press Inc., N.Y., 3, **1979**.
- Lee J.Y., Magda J.J., Hu H., Larson R.G., *J. Rheol.* **2002**, 46, 195.
- Lerouge S., Berret J.F., *Adv. Polym.Sci.*, **2010**, 230, 1.
- Lerouge S., Berret J.F., *Springer-Verlag Berlin* **2009**, 230.

-
- Liu C., Pine D.J., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 2121.
- Lu B., Li x., Scriven L., Davis H., Talmon Y., Zakin J., *Langmuir*. **1998**, 14, 8.
- Lu B., Zheng Y., Scriven L., Davis H., Talmon Y., Zakin J.L., *Rheol. Acta*. **1998**, 37, 528.
- Macías E.R., González A., Manero O., González-Nuñez R., Soltero J.F.A., Attané P., *J. Non Newtonian Fluid Mech.* **2001**, 101, 149.
- Macías E.R., Bautista F., Soltero J.F.A., Puig J.E.; Attané P., Manero O., *J Rheol.* **2003**, 47 (3), 643-658.
- Mackintosh F.C., Safran S.A., Pincus P.A., *Europhys. Lett.* **1990**, 12 (8) 697-702.
- Maitland G.C., *Curr. Opin., Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 301-311.
- Marín-Santibañez B.M., Pérez-González J., de Vargas L., Rodríguez-González F., Huelsz G., *Langmuir* **2006**, 22, (9), 4015-4026.
- McBain, J.W., *Trans. Faraday Soc.*, **1913**, 9, 99
- Mendoza L.D., Rabelero M., Escalante J.I., Macías E.R., González-Álvarez A., Bautista F., Soltero J.F.A., Puig J.E., *J Coll. Int. Sci.*, **2008**, 320, 290-297.
- Metzner A.B., *J Rheol* **1985**, 29, 739.
- Mewis J., *J Non-Newtonian Fluid Mech.* **1979**, 6, 1-20.
- Mujumdar A, Beris AN, Metzner AB., *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **2002**, 102 (2), 157-178.
- Mujumdar, A.N. *Rheology and fiber orientation during injection molding of ceramic suspensions*, Ph D. Thesis, University of Delaware, **1993**.
- Muller A.J., Torres M.F., Sáez A.E., *Langmuir* **2004**, 20, (10), 3838-3841.
- Oda R., Panizza P., Schmutz M., Lequeux F. *Langmuir* **1997**, 13, 6407.
- Oda R., Weber V., Lindner P., Pine D.J., Mendes E., Schosseler F., *Langmuir* **2000**, 16, (11),

4859-4863.

Oelschlaeger C., Waton G., Buhler E., Candau S.J., Cates M.E., *Langmuir* **2002**, 18 (8), 3076-3085.

Oelschlaeger C., Waton G., Candau S.J., Cates M.E., *Langmuir* **2000**, 18, (20), 7265-7271.

Ohlendorf D., Interthal W., Hoffmann H., *Rheol. Acta* **1986**, 25, 468.

Proztl B., Springer J., *J Colloid Interface Sci.* **1997**, 190 (2), 327-333.

Puig JE, Escalante J.I, Soltero J.F.A, Bautista F, Manero O, (2012) Rheological Behavior of dilute Micellar Solutions, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, P. Somasundaram (Ed.), Second Ed. Taylor and Francis. DOI:10.1081/E-ESCS-120047408.

Puig J.E., Bautista F., Soltero J.F.A., Manero O., in *Giant Micelles: Properties and applications*, R. Zana and E. W. Kaler (Eds.), Taylor and Francis, New York, **2007**.

Rehage H.; Wunderlich I., Hoffmann H., *Prog. Colloid Polym.Sci.* **1986**, 72, 51.

Rehage H., Hoffmann H., *Rheol. Acta* **1982**, 21 (4-5), 561-563.

Roberts G.P., Barnes H.A., Carew P., *Chemical Engineering Science*, **2001**, 56, (19), 5617-5623.

Schubert B.A., Kaler E.W., Wagner N., J., *Langmuir*. **2003**, 19, 4079-4089.

Šegota S. y Tezak D., *Advances in Colloid and Interface Science*. **2006**, 121 51-75.

Séréro Y., Jacobsen V., Berret J.F., May R., *Macromolecules* **2000**, 33 (5), 1841-1847.

Shchipunov Y.A., Hoffmann H., *Rheol. Acta* **2000**, 39, (6), 542-553.

Soltero J.F.A., Bautista F., Puig J.E., Manero O., *Langmuir* **1999**, 15 (5), 1604-1612.

Soltero J.F.A., Puig J.E., Manero O., *Langmuir*. **1996**, 12, 2654.

Soltero J.F.A., Puig, J.E., Manero O., Schulz P.C., *Langmuir* **1995**, 11 ,3337.

-
- Soltero J.F.A.; *Relación entre Estructura y Propiedades Reológicas de Cristales Líquidos Liotrópicos y Poliméricos*. Tesis doctoral, U.N.A.M. México, **1995**.
- Soltero J.F.A., Robles-Vasquez O., Puig, J.E., Manero O., *J Rheol.* **1995**, 39, 235.
- Soltero, J.F.A.; Alvarez, J.G.; Fernandez, V.V.A.; Tepale, N.; Bautista, F.; Macías, E.R.; Pérez-López, J.H.; Schulz, P.C.; Manero, O.; Solans, C.; Puig, J.E., *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 312, 130.
- Sung K., Han M.S., Kim C., *Korea-Australia Rheol. J.* **2003**, 15, (3), 151-156.
- Tamamushi B., *Pure & Appl. Chem.* **1980**, 48 (4), 441.
- Teo H.H., Styring M.G., Yeates, S.G.; Price C. y Booth C., *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, 114, 416.
- Tepale N., *Estudio reológico de soluciones micelares diluidas: transición de espesamiento al corte*. Tesis Doctoral, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México (**2007**).
- Tepale N., Macías E.R., Fernández V.V.A., Soltero J.F.A., Bautista F., Puig J.E., *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**.
- Torres M.F., González J.M., Rojas M.R., Müller A.J., Sáez A.E., Lof D., Schillen K., *J Colloid Interf Sci.* **2007**, 307, (1), 221-228.
- Truong M.T., Walker L.M., *Langmuir* **2000**, 16 (21), 7991-7998.
- Truong M.T., Walker L.M., *Langmuir* **2002**, 18 (6), 2024-2031.
- Weber V., Schosseler F., *Langmuir* **2002**, 18 (25), 9705-9712.
- Wu J., Thompson M. C., *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **1996**, 66, (2-3), 127-144.
- Wunderlich A.M., Brunn P.O., *Colloid Polym. Sci.* **1989**, 267, (7), 627-636.
- Yang P., Deng T., Zhao D., Feng P., Pine D., Chmelka B.F., Whitesides G.M., Stucky G.D., *Science*, **1998**, 282, 2244-2246.

Zakin J. L.; Bewersdorff H.W. *Rev. Chem. Eng.* **1998**, 14, 253-320.

Zheng Y., Lin Z., Zakin J.L., Talmon Y., Davis H.T., Scriven L.E., *J Phys. Chem. B* **2000** 104 (22), 5263-5271.

L'étude de la rhéologie et de la dynamique micellaire dans les copolymères triblocs et dans les systèmes rhéoépaississants CTA-n-Fluorobenzoate

Résumé

Ce travail se concentre sur l'étude des systèmes micellaires formés par des tensioactifs triblocs non ioniques et des tensioactifs triblocs cationiques dans des conditions de concentration et de température où les micelles sphériques et cylindriques sont formées. Ces structures peuvent être formées à cause de la nature du système lorsqu'il est soumis à des conditions appropriées de la concentration et de la température, par l'induction des mêmes en ajoutant des sels organiques, inorganiques ou en appliquant des contraintes de cisaillement aux systèmes tensioactif / eau. Pour atteindre cet objectif, deux systèmes ont été étudiés de façon différente. Le premier système, composé par des copolymères triblocs, est étudié avec un approche sur les structures formées, dont les variables dépendantes du système sont la température et la concentration, ainsi que par les mécanismes d'évolution d'une structure micellaire à une autre et par la dynamique de restructuration à l'équilibre. Le deuxième système choisi est le cetyltriméthylammonium n-fluorobenzoate, lequel, dans ce cas, est étudié dans le régime de concentrations diluées pour déterminer les variations du phénomène d'épaississement par cisaillement à cause de la substitution de fluor dans la molécule en position *ortho*, *méta* et *para*.

Système copolymères triblocs / eau

Les copolymères à blocs amphiphiles s'auto-assemblent dans l'eau sous la forme d'agrégats micellaires avec des morphologies différentes. Contrairement à des tensioactifs de faible poids moléculaire, lesquels sont dynamiquement actifs, les copolymères à blocs présentent une cinétique qui va lente à nulle. La transition dynamique de ces matériaux est particulièrement importante pour l'administration de médicaments. La cinétique de transition morphologique est très importante pour des applications spécifiques comme l'administration de médicaments, les cosmétiques, la synthèse de matériaux méso-structurés, la détergence et les modificateurs rhéologiques. La dynamique micellaire de copolymères est dominée par deux processus: le premier consiste en l'insertion-éjection des chaînes de copolymères, pendant que le deuxième implique la fragmentation et fusion des micelles ensembles. La théorie et l'expérimentation suggèrent que la fusion et la fragmentation ne sont pas si importantes en micelles de copolymères tribloc qui se trouvent à l'équilibre. D'autre côté, il a été constaté que la fusion et la fragmentation sont particulièrement importantes dans la transition de sphère à cylindre.

Dans ce travail, la dynamique de fusion et de fragmentation à l'équilibre et hors de l'équilibre a été suivie pour le cas du copolymère tribloc de poly(oxyde d'éthylène) - poly(oxyde de propylène) - poly(oxyde d'éthylène). On a utilisé une technique de fluorescence qui exploite la randomisation d'un dérivé hydrophobe de pyrène entre les micelles comme un outil pour étudier la fusion et la fragmentation. On a aussi utilisé la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour évaluer la transition structurale dans une solution micellaire en changeant la température du système, ainsi comme la structure du système lui-même étudié à des conditions déterminées de concentration - température. Nous avons constaté que le système P103/eau forme des structures sphériques à des températures supérieures à la T_{mc} (environ 18 °C pour 3% en poids) et inférieure à 32 °C pour des solutions aqueuses de copolymère avec un rayon hydrodynamique d'environ 8 nm. On observe une augmentation du rayon hydrodynamique dans l'intervalle de températures de 30 °C à 40 °C de plus de 30 nm, ayant comme limite la température du point de trouble, atteinte à environ 42 °C.

On a décrit la cinétique de transition de micelles sphériques à micelles allongées pour le système P103/Eau à travers des expériences de saut de température en utilisant le DLS. Pour les systèmes P84/Eau et L64/Eau, on a étudié la structure micellaire en équilibre en fonction de la température et de la concentration par diffusion de la lumière. On a aussi déterminé la dynamique de transition d'une morphologie vers une autre et la vitesse à laquelle elle a lieu. *Landazuri et al.* (2012¹) présente la dynamique de transition de micelles sphériques à micelles cylindriques. Cette transition est générée par un saut de température surveillée par diffusion dynamique de la lumière. On a suivi le rayon hydrodynamique, l'intensité de diffusion et la polydispersité. Ainsi, on a constaté que ces deux paramètres (le rayon hydrodynamique et l'intensité de diffusion) augmentent dans une période de temps qui va de quelques minutes à quelques heures après d'une expérience de saut de température, effectuée à partir de la température à laquelle les micelles sphériques se présentent jusqu'à celle où les micelles cylindriques sont produites.

On montre que les micelles se développent sous la forme de barres au long du processus de croissance. Les données expérimentales d'intensité de diffusion normalisées en fonction du rayon hydrodynamique ont été modélisées avec le modèle de Perrin¹ pour micelles sphériques, oblongues et aplaties. La comparaison du rayon d'intensité de dispersion entre les angles de 45 °

et 135 ° a présentée une augmentation de 1 à 1,3 et une dépendance monoexponentielle avec le temps, ce qui confirme aussi l'accroissement longitudinal des micelles.

Pour le copolymère tribloc P103, la dynamique de croissance présente un processus lent avec des temps caractéristiques allant de 700 s à plusieurs heures. Cela peut être quantifié de forme équivalente à l'intensité de diffusion, la longueur micellaire ou le rayon hydrodynamique. L'accroissement linéaire de la vitesse de relaxation en relation à l'augmentation de la concentration du copolymère montre que cette transition est dominée par un mécanisme qui comprend la fusion et la fragmentation des micelles de taille normale. On montre que la croissance est produite par fragmentation-fusion aléatoire de toutes les micelles. La diminution sur la croissance ne peut pas être expliquée si le processus implique seulement l'addition successive de micelles sphériques à micelles cylindriques. Les constantes de vitesse ont été estimées pour le cas de fusion - fragmentation aléatoire et correspondent à des constantes de deuxième ordre pour la fusion (k_{fus}) et de premier ordre pour la fragmentation (k_{fra}).

Les rayons hydrodynamiques des micelles formées dans des solutions aqueuses de P84 et L64 augmentent à partir des températures de 47 et 42 °C respectivement. On suggère qu'elles se transforment à des micelles cylindriques. En plus de la cinétique de transition de sphères à cylindres, on a déterminée la cinétique de transition de micelles allongées à micelles sphériques, étant plus rapide et ayant un ordre de quelques secondes.

Un approche sur le nombre d'agrégation a été fait en s'appuyant des données rapportées dans la littérature, de l'évolution du rayon hydrodynamique avec le temps et du modèle Perrin pour micelles allongées.

Des expériences de relaxation des contraintes ont été menées pour mesurer la réponse après une déformation instantanée de solutions aqueuses de P103 en utilisant le Rhéomètre Ares 22 et le Ares G2, tous les deux de TA. Les solutions de copolymères ont été préparées dans des bouteilles en verre, en pesant les quantités nécessaires d'eau bi-distillée et de copolymère tribloc P103. Une fois que les échantillons furent préparés, on les a placés dans un agitateur mécanique pendant 12 heures pour les homogénéiser. Un couvercle de papier d'aluminium fut nécessaire pour éviter tout contact avec la lumière. Ils se sont stabilisés à la température de mesure. Le traceur utilisé est le 1-pyrényle-octadécane $C_{34}H_{44}O$ (PyC₁₈) en raison de sa fluorescence et

son hydrophobie. Le traceur a été ajouté à une solution micellaire de copolymère et est resté à l'intérieur du noyau micellaire en quantité de 2 à 3 molécules par micelle. Cette solution micellaire marquée a été ensuite mélangée avec des solutions micellaires de copolymère (micelles vides), suivie de l'échange du traceur entre les micelles.

On a observé un comportement de type Maxwell pour les résultats sur la relaxation des contraintes. Les temps (ou vitesse) de relaxation des contraintes ont été comparés avec ceux obtenus par diffusion de la lumière (dans les expériences dynamiques hors d'équilibre), tel qu'on présente leur relation avec la taille micellaire. On a fait une comparaison entre la composante de la fragmentation de vitesse de relaxation obtenue par fluorescence dynamique à l'équilibre. Les temps de relaxation présentent une dépendance avec la température sur des comportements caractéristiques dans les régimes de micelles sphériques et ceux des micelles allongées respectivement. Pour des concentrations différentes au P103, les temps de relaxation sont dépendants de la température, laquelle est plus forte à des concentrations élevées. Dans le régime de micelles allongées, on a trouvé une dépendance de type Arrhenius.

À travers des expériences oscillatoires, on a trouvé la région viscoélastique linéaire des solutions aqueuses micellaires à des concentrations comprises entre 2 et 15 % en masse de Pluronic P103, ce qui nous donne des informations sur la gamme de déformation à la fréquence particulière où les expériences n'affectent pas la microstructure du matériau. Cela nous permet de déterminer des paramètres tels comme la viscosité, les modules élastique et visqueux et l'évolution de ces paramètres avec le temps et la température.

L'évolution d'un état d'équilibre d'une microstructure caractéristique à une autre peut être effectuée par un changement dans la concentration ou dans la température du le système. Dans cette section, nous avons déterminé ce changement en manipulant la température, c'est-à-dire, on a induit un changement brusque de température sur un échantillon à l'équilibre et on a mesuré l'évolution de la viscosité complexe à l'intérieur de la région viscoélastique linéaire du matériau. L'évolution de la viscosité a été mesurée pendant le chauffage et le refroidissement. De la même manière que dans la diffusion de la lumière, la relaxation est beaucoup plus vite pour el refroidissement que pour le chauffage. Pendant le chauffage on trouve une évolution structurelle de micelles sphériques à micelles cylindriques. Ce processus, tel que déterminé ci-dessus, est

obtenu principalement par des interactions fusion – fragmentation pendant le refroidissement, où les micelles cylindriques se transforment à des micelles sphériques.

Pour déterminer la capacité évolutive de ces matériaux, on a effectué des balayages de température ascendants et descendants consécutifs, à façon de rampe, on mesurant la viscosité du matériau, d'entre quelques autres propriétés. On a constaté qu'un certain temps est nécessaire pour la relaxation du système pendant l'expérience. Pour déterminer le temps nécessaire pour la stabilité structurelle, on a réalisé des balayages de temps utilisant des conditions de déformation et de fréquence correspondantes à la région viscoélastique linéaire du matériau et on a trouvé le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre de l'échantillon, choisissant particulièrement la viscosité complexe pour le changement de température.

Une façon d'obtenir la relaxation des matériaux lors de l'équilibre et au repos est en provoquant une déformation instantanée à l'intérieur de la région viscoélastique linéaire (une petite perturbation), en mesurant la relaxation des contraintes ou le module de relaxation, c'est à dire, le retour du système à l'état d'équilibre. Pour le système P103/Eau, les temps de relaxation obtenus dépendent de la température et de la concentration de P103.

Les temps de relaxation, obtenus à partir des expériences de relaxation des contraintes ont été comparés avec ceux obtenus à l'aide d'expériences de spectroscopie de fluorescence dans les études sur la dynamique micellaire. Ces mesures consistent à mélanger une substance hydrophobe et fluorescente (traceur) avec le système micellaire, de façon que cette substance se situera à l'intérieur des micelles vides. Lorsqu'il est mélangé, un échange s'effectue et est surveillé par cette technique. La figure A montrée la comparaison des taux de relaxation moyens obtenus par les deux techniques pour des solutions aqueuses de P103 à différentes concentrations.

La différence entre les résultats obtenus à travers les deux techniques est évidente et peut être expliquée car par rhéométrie, le spectre de relaxation implique la rupture et le fluage des chaînes ou des agrégats qui toutes ensemble contribuent à au temps de relaxation, tandis que par fluorescence, la vitesse de relaxation est composée de deux éléments, dont l'un, est un processus de premier ordre qu'implique la fragmentation et l'autre est un processus du deuxième ordre attribué à la fusion – fragmentation à l'équilibre. Il faut prendre seulement une composante de la vitesse de relaxation de fluorescence, correspondante à la fragmentation, pour le comparer avec

le mélange des composantes de relaxation rhéométrique, cela est impossible de séparer par rupture-fluage. Il est connu que la forme et la taille des micelles varie avec la température, dans ce cas, cet effet correspond à l'évolution de micelles sphériques à des micelles cylindriques dans l'intervalle de températures étudié, ce qui conduit à des interactions micellaires distinctes en raison du changement de température. Pour le cas de la vitesse de relaxation mesurée par fluorescence, la perturbation du système est un gradient de concentration, où l'échange de l'essai est donné par la contribution de deux possibles mécanismes, l'un consiste en la collision de deux micelles de taille normale, une chargée avec le test et l'autre vide, immédiatement suivie par l'échange de du traceur sur une micelle plus grande avec une courte durée de vie et ensuite, la dissolution subséquente de deux micelles de taille normale à la fois, les deux avec la même quantité de traceur. L'autre processus implique la rupture d'une micelle, chargée avec le traceur, en deux micelles de taille plus petite, dont chacune prend une partie du traceur, suivie par la croissance à micelles de taille normale due à l'insertion d'un monomère libre ou de micelles vides.

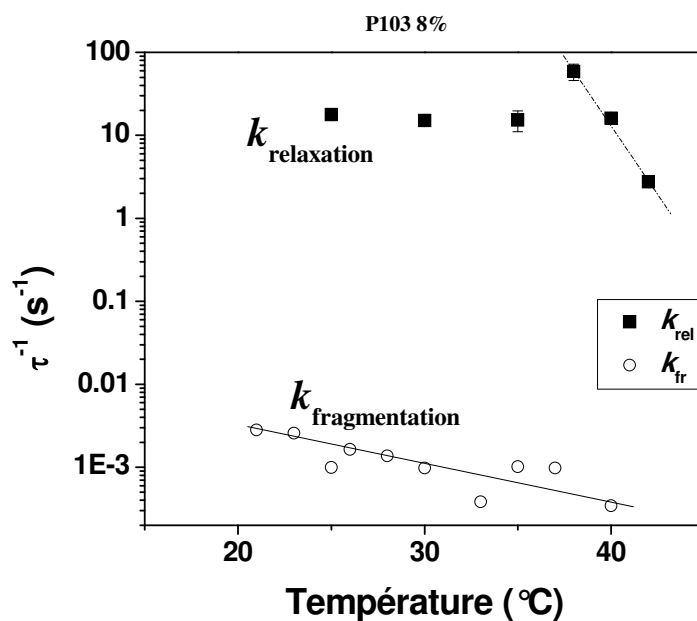


Figure A. Moyenne de la vitesse de relaxation après l'application de différentes déformations instantanées à une solution aqueuse de P103, (8 % en poids), à des températures différentes obtenues par rhéométrie et constante de vitesse de fragmentation mesurée par fluorescence en mélangeant 5 ml de solution micellaire 8 % avec 1 ml d'une solution 2 % en poids dans laquelle les micelles sont chargées avec PyC18 (une substance hydrophobe fluorescente) à différentes températures.

Les temps de relaxation obtenus par rhéométrie présentent une dépendance du type Arrhenius à des températures supérieures à 37 °C avec un comportement linéaire. La figure B montre les valeurs obtenues pour les temps de relaxation d'une solution aqueuse de P103 à la concentration de 10 % en poids du copolymère mesuré à différentes températures en fonction de diverses déformations, dans lesquelles le temps de relaxation n'est pas statistiquement différent.

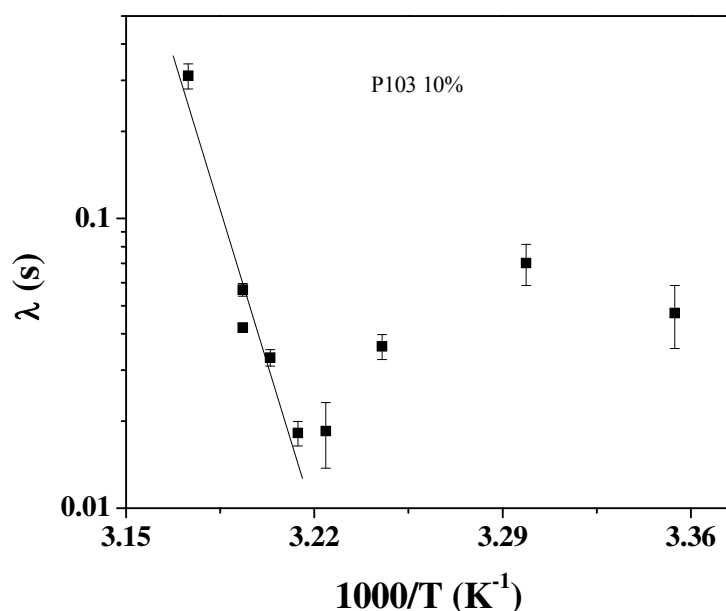


Figure B. Graphique d'Arrhenius pour le temps de relaxation après une déformation instantanée pour une solution aqueuse de P103, 10 % en poids.

Dans la figure C on présente une comparaison des temps de relaxation obtenus par rhéométrie pour les différentes concentrations du copolymère et du rayon hydrodynamique obtenus par des mesures de diffusion de la lumière à pour une solution aqueuse de P103, 3% en poids en fonction de la température. En augmentant la température, lors de la transition de micelles sphériques à

micelles allongées, pendant la région de micelles sphériques, ces structures perdent de l'eau à l'intérieur et lorsqu'elles sont déshydratées, elles commencent à croître avec l'augmentation de la température. Ainsi, au valeur minimale des temps de relaxation indiqués dans les figures, analysée en fonction de la température, le système se relaxe plus vite, la dynamique micellaire est rapide aussi et à ce stade, les micelles ne sont pas trop longues pour empêcher leur mouvement et leur recombinaison. Il y en a aussi des effets intermicellaires plus importants, en plus, elles se trouvent à une température plus élevée, pourtant, le système a plus d'énergie et la dynamique devrait être plus rapide.

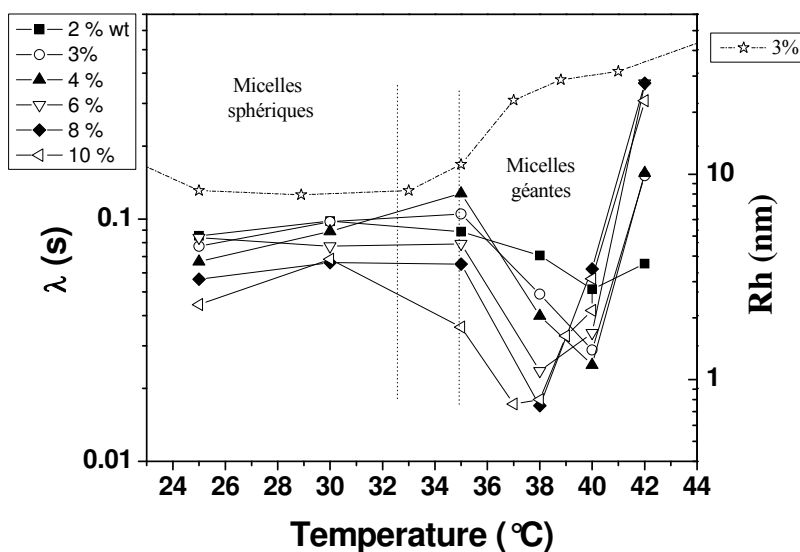


Figure C. Temps de relaxation obtenus par rhéométrie après l'application d'une déformation instantanée dans des solutions aqueuses à différentes concentrations de P103 en fonction de la température (à gauche). Rayon hydrodynamique pour une solution de de P103, 3% en poids en fonction de la température, mesurée par diffusion de lumière dynamique (DLS) en formant un angle de 90 ° (à droite).

Dans ce document, on présente aussi la dynamique micellaire à l'équilibre des solutions aqueuses de copolymères triblocs mesurées par spectroscopie de fluorescence, ainsi que les mécanismes qui se produisent dans l'équilibre à au moment d'échanger les chaînes polymériques constitutifs des micelles. On démontre pour la première fois que la fusion et la fragmentation des micelles de copolymères à triblocs se produisent lors de l'équilibre.

On montre que les processus de fusion et de fragmentation s'effectuent en micelles de taille normal durant l'équilibre dans les copolymères à triblocs P103, P84, L64, L101 et F108, avec des vitesses 10^6 plus lentes que la vitesse d'éjection et d'insertion de chaîne.

Les molécules fluorescentes d'essai PyC₁₈ peuvent être distribués aléatoirement en suivant le modèle de Poisson pour micelles de copolymères. Les spectres de fluorescence de micelles de copolymères contenant plus d'une molécule de PyC₁₈ présentent une bande d'émission à excimère large avec un pic à 480 nm et la bande de fluorescence du monomère entre 375,5 et 400 nm⁴. En diluant cette solution avec copolymère libre de PyC₁₈, le spectre peut évoluer et montrer une plus grande émission de monomère et ne présenter plus la bande excimère perceptible. Le ratio d'intensité d'excimer ($\lambda_{em} = 480$ nm, I_E) à l'intensité du monomère ($\lambda_m = 375$ nm, I_M), (I_E / I_M) augmente de façon linéaire avec l'augmentation du nombre moyen de l'essai par micelle $\langle n \rangle$, ce qui infère que le PyC₁₈ est soumis à une distribution aléatoire de Poisson entre les micelles de copolymères. Lors du mélange des micelles chargées de PyC₁₈ avec les micelles vides, la I_E diminue pendant que la I_M augmente, ce qui nous montre la randomisation cinétique du traceur entre les micelles^{4a}. On a observé la même situation avec les bandes d'émission de monomère et d'excimère en P84, L64 et F108.

Les désintégrations I_E et I_M présentent une déviation petite mais notable de celle la exponentielle simple⁴. Le temps de relaxation (τ)-mono-exponentielle est similaire à la valeur moyenne $\langle \tau \rangle$ calculée à partir de l'ajustement deux-exponentielle. Lorsque la cinétique est répétée avec concentrations différentes de copolymère, on observe une forte dépendance du taux de change $k_{obs} = 1/\tau$ de la concentration de micelles vides. Les k_{obs} présentent une dépendance linéaire avec la concentration de formation de micelles, c'est à dire : $k_{obs} = k_1 + k_2 [\text{micelles}]$, où $[\text{micelles}] = ([\text{P103}] - cmc) / N_{agg}$. Ce comportement suggère l'existence d'un processus de premier ordre avec un taux k_1 indépendant des micelles vides et d'un processus de deuxième ordre avec une dépendance linéaire sur $k_{obs} [\text{micelles}]$. On a obtenu une dépendance linéaire des taux de relaxation avec la concentration micellaire à chacune des températures étudiées (figure D) pour chacun des systèmes.

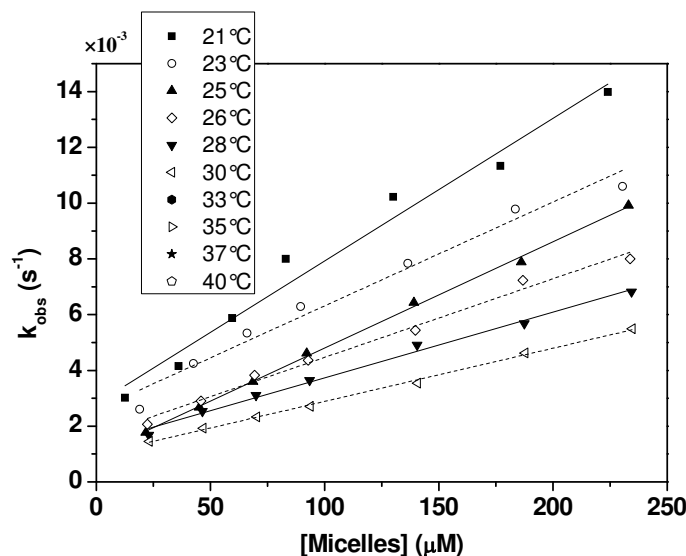


Figure D. Taux de relaxation k_{obs} calculé à partir des paramètres de décroissance du PyC₁₈ échange P103 à une seule fonction exponentielle, comme fonction de la concentration micellaire vide.

Le mécanisme d'échange décrit par la constante k_{obs} est composée par deux processus opposés: un de deuxième ordre avec une dépendance linéaire de k_{obs} en fonction des [micelles] (k_2 ou k_{fus}) et un processus de premier ordre avec un taux indépendant de la concentration de micelles vides (k_1 ou k_{frag}). Le processus de deuxième ordre implique une interaction entre les micelles chargées et les micelles vides dans un processus de collision-échange-séparation, lequel comprend la fusion d'une micelle chargée et d'une micelle vide suivie par la fission en deux micelles de taille normale qui reçoivent chacune la moitié de PyC₁₈. L'interception correspond à un processus de premier ordre qui décrit un échange qui pourrait entraîner la fragmentation d'une micelle contenant PyC₁₈ en deux submicelles. Cela est suivi ensuite par un processus d'accroissement due par l'association avec des monomères de tensioactif, par la fusion avec une autre submicelle ou par la sortie du PyC₁₈ pour y entrer dans une micelle vide. Pour les cas des températures comprises entre 21 °C et 32 °C, la constante de premier ordre et celle de deuxième ordre montrent une diminution par rapport à l'augmentation de la température, suivant le même comportement (figure E). Les deux constantes, obtenues à partir des meilleurs ajustements diminuent donc lorsque la température augmente. Cela indique que les micelles deviennent plus hydrophobes à des températures plus élevées, elles perdent l'eau qu'elles contiennent à l'intérieur et leur facilité pour se fusionner et se fragmenter diminue.

La dépendance linéaire de k_{obs} en fonction des [micelles] continue dans ce système à des températures supérieures à 33 °C, cependant, lorsque la constante de premier ordre continue à diminuer au même temps que la température augmente, la constante de deuxième ordre (fusion) augmente à ce moment avec la température (Figure E). La constante de premier ordre k_{frag} indique la présence d'un mécanisme micellaire d'éclatement-croissance qui varie linéairement avec la température, en diminuant avec l'augmentation de la température dans les zones de micelles sphériques et cylindriques. Néanmoins, au moment d'augmenter la température et de passer du régime de micelles sphériques à micelles allongées, la constante de deuxième ordre diminue avec l'augmentation de la température avec une tendance linéaire. Cette constante représente l'interaction entre les micelles chargées et les micelles vides dans un processus de fusion-rupture qui change de direction, c'est à dire dans le régime de micelles sphériques. De la même manière que la constante de premier ordre, k_{frag} diminue linéairement pendant que la température augmente, mais dans le régime des micelles allongées, elle augmente linéairement avec la température. Cela indique que le domaine du processus cinétique est maintenant contrôlé par le shell micellaire, contrairement au régime sphérique, où le noyau avait le contrôle. Ce changement est due à la transition de régime micellaire et à la forme des micelles, c'est à dire, la manière dans laquelle elles interagissent, à raison de leur géométrie, les unes avec les autres. À cause de la longueur des micelles allongées, c'est plus possible d'observer le choc d'une micelle avec une vers les côtés.

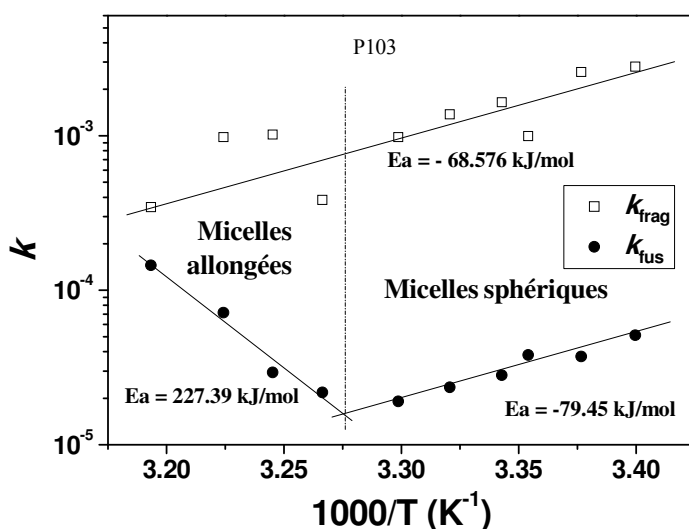


Figure E. Graphique d'Arrhénius pour les constantes de premier et de deuxième ordre k_{frag} et k_{fus} calculées à partir de la dépendance de k_{obs} vs [micelle] dans le système P103/eau.

Dans le cas du copolymère P103, il a été constaté que la dynamique micellaire est dominée par le noyau micellaire dans le régime de micelles sphériques où la température augmente, la fluidité du noyau diminue, en perdant de l'humidité jusqu'à présenter des micelles avec un noyau compact. C'est à ce moment où la coquille micellaire prend le contrôle du processus, dynamique lequel se trouve juste en arrivant au régime de micelles allongées. En raison du changement du facteur dominant du processus cinétique, l'énergie d'activation présente un signe opposé dans les deux systèmes micellaires trouvés.

Pour les copolymères F108 et P84 on a identifié un changement dans les taux de fusion et de fragmentation au moment de changer du régime de micelles sphériques au régime de micelles allongées (Figure F). Pour le cas de la vitesse de premier ordre (k_{frag}) en régime de micelles allongé, la valeur de k_{frag} reste constante à des températures différentes. Néanmoins, pour la vitesse de deuxième ordre (k_{fus}), lors de la transition du P84 au régime micellaire, l'énergie d'activation est modifiée pour être plus élevée pour les micelles allongées. L'énergie d'activation pour k_{fus} du F108 conserve la même valeur dans les deux régimes.

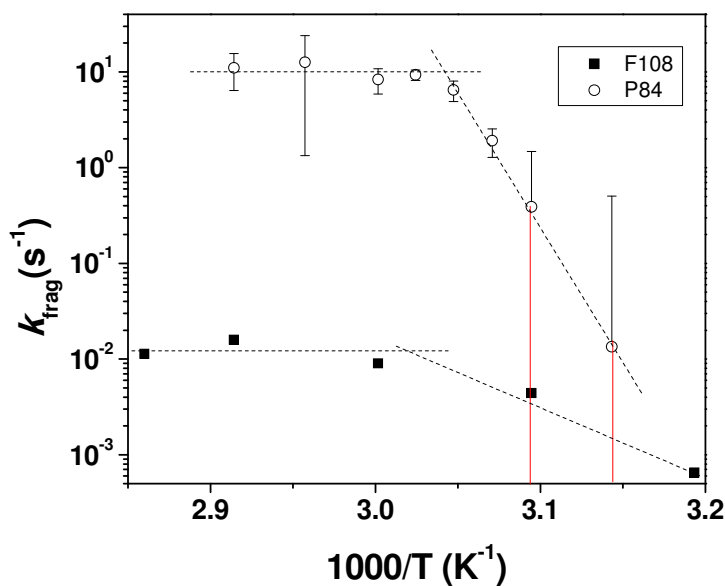


Figure F. Graphique d'Arrhenius comparant le comportement du premier ordre de la constante k_{frag} pour les systèmes F108/eau et P84/eau.

Le système L64/eau a présenté d'énergies d'activations avec signes positives et un comportement linéaire unique pour les deux composantes de la vitesse apparente. Cela suggère que les micelles ne peuvent pas former de longs agrégats dans l'intervalle de température étudié, mais peut-être des micelles de type elliptiques. Maintenant il ne fut pas possible d'aller plus loin des limites supérieure et inférieure de la température en raison de la proximité du point de trouble et le *tmc*.

Dans le système micellaire L101/eau, l'intervalle de température pour l'étude de la dynamique micellaire est petit et se trouve entre les suivantes températures : 7 et 12 °C. Cet intervalle si limité fait difficile le développement des expériences, nonobstant, il a été possible de mesurer les vitesses de réarrangement apparentes, lesquelles présentent aussi une dépendance linéaire avec la concentration de micelles. Pour ce cas, c'est important de travailler à des concentrations plus basses afin de déterminer les valeurs justes des composantes de vitesse de premier et de deuxième ordre.

Dans la figure G, on compare les valeurs de la constante de deuxième ordre pour des solutions aqueuses de tribloc L63, P84 et P103. Cette série de copolymères maintient à peu près constante la relation de la longueur entre les blocs, de la chaîne de copolymère et des micelles formées. L'ordre de taille des micelles est le suivant : P103 > P84 > L64. La figure montre la diminution des taux de relaxation en fonction de la croissance des agrégats micellaires. On peut observer aussi que les copolymères grands présentent deux régimes micellaires très différents, tandis que le L64 présenter un régime micellaire unique apparemment.

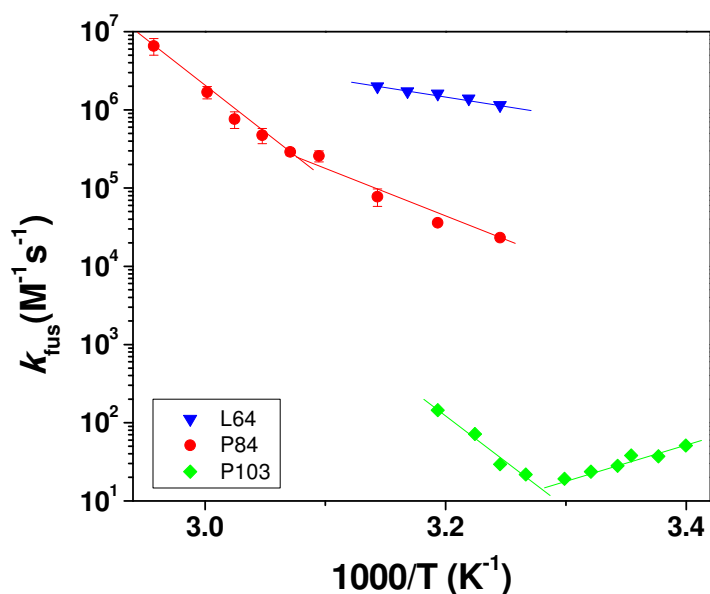


Figure G. Graphique d'Arrhenius comparant le comportement de la constante de deuxième ordre k_{fus} pour les systèmes P103/eau, P84/eau et L64/eau.

Dans la figure H on présente une comparaison de la vitesse de deuxième ordre pour les trois systèmes micellaires, dont la taille de la coquille de micelles est le seul paramètre qui varie. Si la taille du noyau micellaire est presque constante, alors les blocs d'oxyde de polypropylène, formant le noyau micellaire, sont de même taille. Cette série de copolymères correspond aux F108, P103 et L101, dont leur taille de coquille micellaire diminue pour chaque copolymère dans l'ordre déjà mentionné. Cependant, pour la variation de la taille micellaire avec un ratio PPO / PEO constant, on a observé de manière plus évidente un changement dans la vitesse de fusion. Pour le cas de la variation de la taille de la coquille micellaire, on a trouvé un déplacement dans température où les agrégats micellaires sont formés.

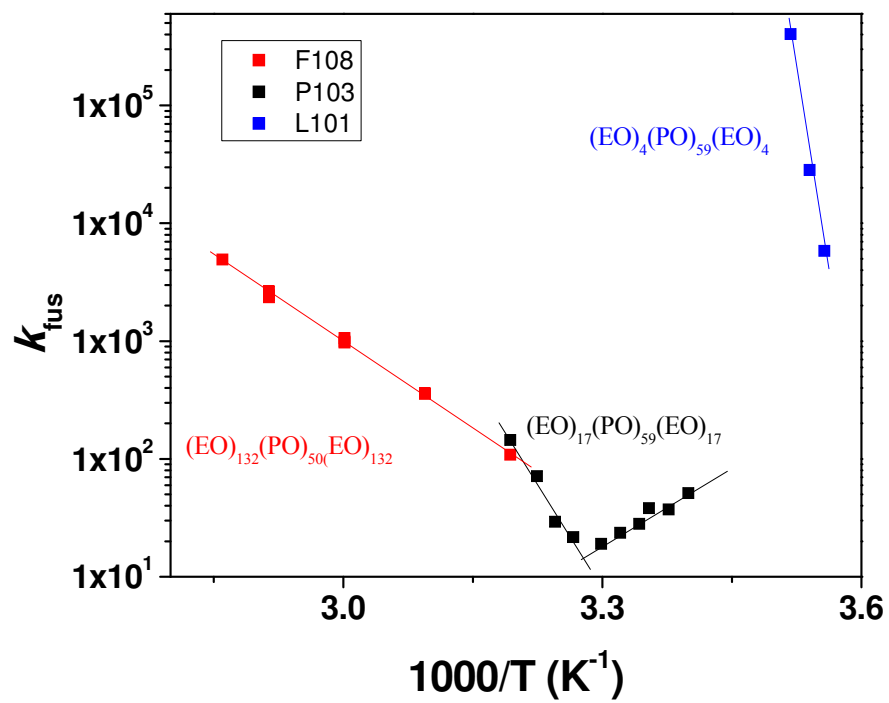


Figure H. Graphique d'Arrhenius comparant le comportement de la constante de deuxième k_{fus} pour les systèmes F108/eau, P103/eau et L101/eau.

Système CTAnFB

Dans ce travail, nous étudions aussi le système micellaire CTAnFB, avec n étant la substitution du fluor dans les positions ortho (F 1), méta (F 2) et para (F 3), c'est à dire, les systèmes CTAorthoFB/eau, CTAmétaFB/eau et CTAParaFB/eau à de faibles concentrations.

Les tensioactifs cétyltriméthylammonium-(ortho, méta et para)-fluorobenzoate CTAnFB ont été synthétisés à partir d'hydroxyde de cétyltriméthylammonium (CTAOH) (97 % de pureté obtenu comme solution aqueuse à 10 % en poids de Fluka) et d'acide (ortho, méta ou para)-fluorobenzoic avec une pureté de 99 %, acheté chez Fluka-Aldrich. La structure de tensioactifs a été confirmée par spectroscopie RMN (spectromètre Bruker DMX500). Pour la préparation des solutions on a utilisé de l'eau bi-distillée et déminéralisée obtenue par un procédé d'ultrafiltration Millipore. Les solutions ont été préparées dans des bouteilles en verre, pesant et mélangeant les quantités requises de l'eau doublement distillée et de tensioactif.

On présente un étude sur la simulation de la dynamique moléculaire de l'hydratation de tensioactifs ortho-, méta-, para-fluorobenzoate et son effet sur la formation de micelles. La simulation est basée sur les données obtenues à partir des mesures de tension de surface, de pH et conductimétrie, en utilisant la suite logicielle AMBER10 de simulation moléculaire. Des simulations informatiques montrent que l'hydratation pour le 4FBA et le 3FBA sont plus étroites que l'hydratation de l'isomère ortho, en produisant ainsi une entropie de formation de micelles plus favorable qui est révélée par un cac inférieure, une insolubilité plus grande, et un $pC_{\pi=20}$ supérieure. Autant, l'inclusion du groupe hydrocarbon p-fluorobenzoate produit une meilleure affinité entre les files d'attente HTA⁺, et moins de contact hydrocarbure/eau à la surface des micelles².

Les résultats suggèrent que la différence du comportement est due à la combinaison de la différence de l'entropie micellisation des contre-ions et des effets stériques de l'inclusion des contre-ions dans la palissade micellaire. Les isomères qui libèrent plus de molécules d'eau pendant la formation de micelles et qui gardent une meilleure et plus forte inclusion sur la palissade micellaire, réduisant la surface de contact micelle-eau / hydrocarbures-eau, produiront les micelles les plus stables. Leur cmc sera plus faible et elles auront une capacité supérieure à

former des micelles cylindrique. Ces conditions peuvent être utilisés pour faciliter les différents types de conception de micelles, réduisant l'approche par tâtonnement actuellement utilisé².

On a étudié l'effet de contre-hydrotropes organiques, 2 -, 3 - et 4-fluorobenzoate (2FB-3FB-et-4FB, respectivement) pendant le processus d'épaississement de cisaillement de solutions micellaires de type cylindre aqueuse, leur sels avec des cations de cetyltriméthylammonium (CTA2FB, CTA3FB et CTA4FB).

Les mesures ont été effectuées à l'état stationnaire et transitoire en utilisant le rhéomètre TA Ares 22 travaillant sous le mode de déformation contrôlée et le rhéomètre TA Instruments ARGII en mode de contrainte contrôlée avec une géométrie à plaques parallèles de 60 mm de diamètre.

Dans les expériences d'épaississement par cisaillement, l'intensité de l'épaississement dépend en grande partie de la géométrie utilisée et de l'épaisseur de l'échantillon utilisé pour la mesure. Dans notre cas, nous avons d'abord déterminé la distance appropriée entre plats pour obtenir l'épaississement de cisaillement maximum. On a ensuite effectué des mesures de viscosité (et d'effort) en cisaillement simple en faisant varier la distance déterminée entre les plaques (écart) et en choisissant un « *gap* » de 1800 microns pour réaliser les expériences.

Pour chacun des systèmes fluorés étudiés ont a déterminé l'intervalle concentration-température dans lequel ces systèmes présentent un épaississement de cisaillement. Pour sélectionner les températures d'étude, on a cherché la température kraft² et on a choisi des températures au-dessus de cette valeur.

Le système CTA2FB/eau ne présente pas d'épaississement de cisaillement car les micelles sphériques sont formées seulement dans l'intervalle de concentrations étudiées³. Des solutions aqueuses CTA3FB et CTA4FB forment des micelles cylindriques qui subissent la transition de l'épaississement de cisaillement due à la formation des structure induites par coupe (SIS)³.

Le début de flux des solutions micellaires de CTAnFB a été effectué, à l'heure zéro, en appliquant à l'échantillon un effort où la vitesse de coupe est constante, pour atteindre l'état d'équilibre. Dans ce type de systèmes, on trouve que la réponse rhéologique est inhabituelle, cela

à raison de la présence d'induction nécessaire pour la formation de structures induites par flux et un temps de saturation, ce qui rend nécessaire de maintenir constant le taux de cisaillement appliqué afin d'obtenir l'état d'équilibre. La réponse rhéologique de ces matériaux (à l'aide de la viscosité de cisaillement) présente la séquence suivante: d'abord il existe une région dans laquelle la viscosité de cisaillement est constante en fonction du temps, à un temps appelé temps d'induction (t_{ind}). À ce temps, la viscosité commence à augmenter en raison du changement de structures. Le processus est la transition de la structure qui part de l'état de repos à une structure en état stationnaire induite par coupe (SIS), ce moment correspondent à la valeur de la contrainte appliquée au taux de cisaillement appliqué.

Nous avons mené des expériences de commencement de flux, contrôlant ainsi la vitesse de coupe et la force de coupe. Plusieurs des courbes utilisées se présentent en *Landazuri et al.*, 2013³. À partir de ce type d'expériences, de différents paramètres ont été déterminés, tels que les temps d'induction, les taux de cisaillement critiques, les temps de saturation et les valeurs de viscosité, de stress et/ou du taux de cisaillement à l'état d'équilibre, cela pour former des courbes de débit. La vitesse de coupe inférieure est celle qui se produit par épaississant au cisaillement et par conséquence, présente un temps d'induction du SIS, est appelé taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$. Le taux de cisaillement critique des solutions micellaires du CTA4FB et CTA3FB, varie avec la concentration de l'agent tensio-actif et avec la température. On observe dans la figure I₇–les taux de cisaillement critiques de système CTAmetaFB en fonction de la concentration à différentes températures. Pour températures de 25 et 27 ° C, on observe que $\dot{\gamma}_c$ présente un comportement similaire, diminuant progressivement avec l'augmentation de la concentration. Les résultats obtenus à la température de 30 °C ont descendus en plus pour augmenter ensuite, provoquant un comportement complètement différent de celui trouvé à basses températures.

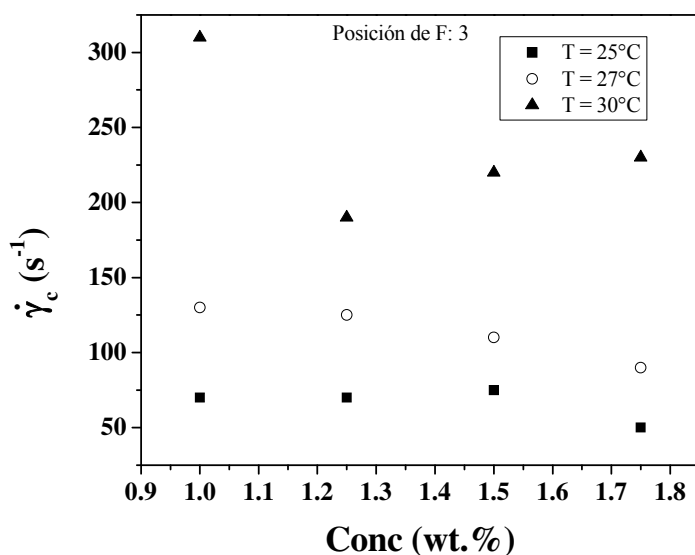


Figure I. Vitesse de cisaillement critique en fonction de la concentration en agent tensio-actif pour la CTAmetaFB/eau système à des températures différentes.

Dans la figure J, on observe les taux de cisaillement critiques du système CTApraFB en fonction de la concentration à une température de $20^\circ C$. Le comportement du taux de cisaillement critique de ce système avec la concentration est différent du comportement observé dans le système ci-dessus à des températures de 25 et $27^\circ C$. La $\dot{\gamma}_c$ augmente avec la concentration et arrive jusqu'à un maximum pour descendre après un peu. Il existe possiblement une similitude entre ce système à la température de $20^\circ C$ et celui d'au-dessus à la température de $30^\circ C$, même si ce n'est pas très évident.

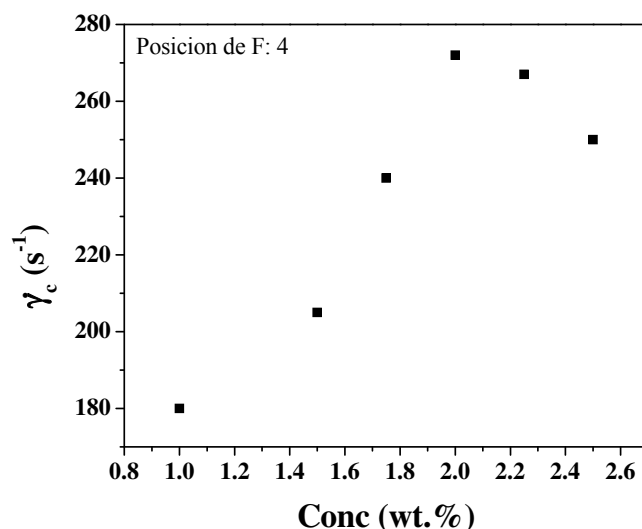


Figure J. Vitesse de cisaillement critique en fonction de la concentration d'agent tensio-actif pour le système CTAParaFB/eau à une température de 20 °C.

Le temps d'induction, obtenu à partir d'expériences de croissance de la contrainte a été estimée à partir de l'intersection de la contrainte horizontale initial et de la courbe de croissance de cisaillement en échelle semi-logarithmique. Les temps d'induction de ces systèmes ont un comportement décrit par la loi de la puissance en fonction de la vitesse de coupe avec un exposant d'environ 1 à 2, lequel est similaire aux valeurs rapportées dans la littérature [Macias *et al.*, 2003] pour diverses solutions micellaires qui présentent un épaissement de cisaillement (voir les figures Landazuri *et al.*, 2013³). Les variations du comportement linéaire indiqué qui se produisent à des taux de cisaillement faibles (<150 s⁻¹) se présentent à cause de l'incertitude dans la position de la zone rentrante. D'autre côté, les variations produites à des vitesses élevées (> 500 s⁻¹) se présentent à cause de la formation d'une phase nématique indiquée sur les figures. La proximité des temps de relaxation à des concentrations élevées est due à la proximité de la concentration de chevauchement c^* , dans lequel l'épaississement de cisaillement commence à disparaître, et une fluidification par cisaillement commence à se développer.

On présente aussi la relaxation des contraintes après l'arrêt de l'écoulement et on fait une comparaison avec la relaxation de la contrainte due à une déformation instantanée. Les comportements constatés sont similaires à ceux attribués aux solutions micellaires cylindriques

qui se trouvent dans le régime «cisaillement flux bandes», qui forme une phase ordonnée en présence de cisaillement [Puig *et al.*, 2007]. Pour cela, on suggère que les micelles se développent pour former des micelles de type ver sous coupe qui les aligne (ou une phase de gel), présentant un comportement hautement viscoélastique. Par ailleurs, la pente des courbes de la relaxation augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement appliqué, ce qui suggère que le rapport de la solution originale de micelles cylindriques et de SIS change aussi en fonction de la vitesse de coupe³.

Pour les solutions micellaires CTA3FB, la transition d'épaississement de cisaillement est plus forte et se présente à des taux de cisaillement inférieurs à ceux de CTA4FB. Ces anomalies détectées entre les trois surfactants étudiés sont liées à des différences de caractère hydrophobe des contre-ions, 3FB-> 4FB-> 2FB-. D'autre côté, la pénétration des contre-ions dans le noyau et neutralisation de la charge de la surface des agrégats de tensioactifs induisent la croissance micellaire selon la série d'anions de Hofmeister. Les résultats indiquent que les tensioactifs 3- et 4- forment une phase hautement viscoélastique déduite de l'augmentation de la contrainte de cisaillement et la forte augmentation de la première différence de contrainte normale (N_1) déterminé ici après la contrainte critique (ou taux de cisaillement) pour l'épaississement de cisaillement.

1. Landazuri G., Fernandez V.V.A., Soltero J.F.A., Rharbi Y., *Kinetics of the Sphere-to-Rod like Micelle Transition in a Pluronic Triblock Copolymer. The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, 11720–11727.
2. Landázuri G., Alvarez J., Carvajal F., Macías E.R., González-Álvarez A., Schulz E.P., Frechero M., Rodríguez J.L., Minardi R., Schulz P.C., Soltero J.F.A., *Aggregation and adsorption behavior of low concentration aqueous solutions of hexadecyltrimethylammonium ortho, meta, and parafluorobenzoate. Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 370, 86–93.
3. Landázuri G., Macías E.R., Fernandez V.V.A., Escalante J.I., Pérez-Carrillo L.A., Álvarez J.G., Schulz P.C., Rharbi Y., Puig J.E., Soltero J.F.A., *On the shear thickening behavior of micellar aqueous solutions of cetyltrimethylammonium fluorobenzoates: effect of the fluor position. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2013**, 436, 10-17.
4. Landazuri G, Soltero J.F.A., Rharbi Y., *The dynamic of fusion and fragmentation at equilibrium in triblock copolymer micelles in the spherical regime.* In progress.

Anexos

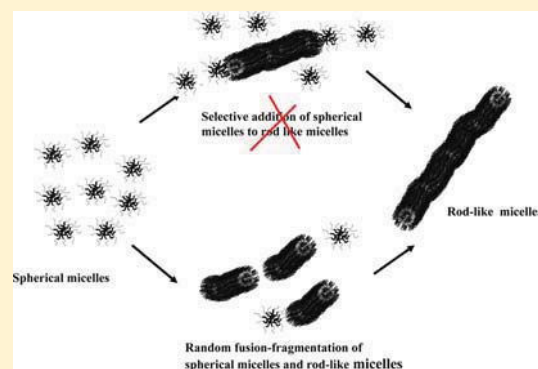
1. Landazuri G., Fernandez V.V.A., Soltero J.F.A., Rharbi Y., *Kinetics of the Sphere-to-Rod like Micelle Transition in a Pluronic Triblock Copolymer*. **The Journal of Physical Chemistry B** **2012**, 116, 11720–11727.
2. Landázuri G., Alvarez J., Carvajal F., Macías E.R., González-Álvarez A., Schulz E.P., Frechero M., Rodríguez J.L., Minardi R., Schulz P.C., Soltero J.F.A., *Aggregation and adsorption behavior of low concentration aqueous solutions of hexadecyltrimethylammonium ortho, meta, and parafluorobenzoate*. **Journal of Colloid and Interface Science** **2012**, 370, 86–93.
3. Landázuri G., Macías E.R., Fernandez V.V.A., Escalante J.I., Pérez-Carrillo L.A., Álvarez J.G., Schulz P.C., Rharbi Y., Puig J.E., Soltero J.F.A., *On the shear thickening behavior of micellar aqueous solutions of cetyltrimethylammonium fluorobenzoates: effect of the fluor position*. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, **2013**, 426, 10-17.
4. Landazuri G, Soltero J.F.A., Rharbi Y., *The dynamic of fusion and fragmentation at equilibrium in triblock copolymer micelles in the spherical regime*. In progress.

Kinetics of the Sphere-to-Rod like Micelle Transition in a Pluronic Triblock Copolymer

Gabriel Landazuri,^{†,‡} V. V. A. Fernandez,^{†,‡,£} J. F. A. Soltero,^{†,‡} and Y. Rharbi^{*,†}[†]Laboratoire de Rhéologie², UJF/INPG/CNRS, UMR 5520, B.P.53, F-38041 Grenoble Cedex 9, France[‡]Departamentos de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán # 1451, Guadalajara, Jal. 44430, México

Supporting Information

ABSTRACT: The kinetics of the sphere-to-rod transition was studied in aqueous micelle solutions of triblock copolymer poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethylene oxide) pluronic P103 (PEO₁₇PPO₆₀PEO₁₇). This transition was triggered by a temperature jump from the sphere phase to the rod phase and monitored with dynamic light scattering. The combination of the scattering intensity and the hydrodynamic radius were used to show that the micelles grow steadily as rods throughout the growth process. The transition was found to exhibit a single exponential behavior even in the case of large deviations from equilibrium. The linear increase in the decay rate with increasing copolymer concentration shows that the transition is dominated by a mechanism involving fusion and fragmentation of proper micelles. The decays of the sphere-to-rod transition were simulated for two pathways: random fusion fragmentation and successive addition of spherical micelles to rods. We show that micelle growth most likely occurs via random fusion-fragmentation. The second order rate constant for fusion and the fragmentation rate are calculated for the case of random fusion-fragmentation.



INTRODUCTION

Amphiphilic block copolymers are designed to self-assemble in water as spheres, rods, etc.^{1,2} The kinetics of the transition from one morphology to another is crucial in defining their use for specific applications such as drug delivery, cosmetics, synthesis of mesostructured materials, detergency, and rheology modifiers.³ In the case where the surface tension between the blocks is large, they can be trapped in metastable states without reaching the thermodynamic equilibrium.^{4–9} Thus understanding the kinetics of these transitions remains a big challenge for designing and controlling several aspects of their application.

Kinetics in Surfactant Micelles. Most of our knowledge on the dynamics of self-assembled systems comes from the study of surfactant kinetics.^{10–21} These studies identify two major mechanisms; one involves successive expulsion and insertion of surfactant unimers (Chart 1), and the other involves fusion and fragmentation of proper micelles (Chart 2).

Chart 1. Exchange via Insertion and Expulsion of Single Monomer

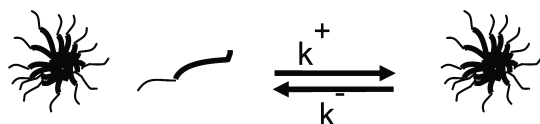
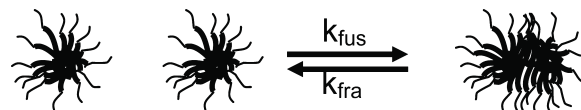


Chart 2. Exchange via Fusion and Fragmentation of Proper Micelles



The majority of the kinetics experiments on surfactants, which investigate the return to equilibrium following a small perturbation, yield two relaxations with different time scales. The fast kinetics is attributed by Aniansson and Wall (AW) to the insertion of free surfactant in the existing micelles. This process modifies the size of the micelles without affecting their number.^{10–12} On the other hand, the slow kinetics was attributed to either the dissociation growth of micelles via successive insertion–expulsion of unimers (A-W)^{10–12} or to fusion and fragmentation.^{13–15} The dynamics at equilibrium in surfactant micelles was probed using time-scan fluorescence with hydrophobic pyrene probes.^{16–18} These experiments concluded that fusion and fragmentation proceed at equilibrium in nonionic surfactants.^{16–18}

The dynamics of worm-like micelles was described by Cates et al. in terms of fusion and fragmentation mechanism.²¹ This

Received: January 27, 2012

Revised: August 29, 2012

Published: August 30, 2012



model predicts an exponential length distribution and an average micelle length of $L \approx [\text{surfactant}]^{0.5}$.

Kinetics of Block Copolymer Micelles. Contrary to surfactants, the dynamics of block copolymers is very sensitive to solvent quality and can vary from slow to frozen.^{5–7} Halperin and Alexander predicted the dynamics of block copolymer micelles to be dominated by unimer insertion–expulsion.²² However Dormidontova argued that fusion fragmentation is favorable in the early stage of micellization and unimer insertion–expulsion becomes dominant at equilibrium.²³ There are two sorts of kinetics experiments in block copolymers, one deals with the dynamics at equilibrium and the other deals with the transition between different morphologies.

Dynamics at Equilibrium in Block Copolymers. The dynamics at equilibrium is deduced from the randomization kinetics of block copolymer micelles.^{5,6,24–26} These experiments used time-resolved neutron scattering on mixtures of deuterated and hydrogenated copolymers^{5,6} or time-resolved fluorescence on fluorescently labeled copolymers.^{24–26} Because the randomization kinetics is found to be independent of the polymer concentration, it was attributed to the insertion–expulsion mechanism.⁵

Dynamics of Micellization in Block Copolymers. Like the surfactant case, the monomer–micelle transition exhibits two processes; a fast and a slow one.^{24,28} The fast kinetics is associated with the formation of metastable micelles via insertion of free copolymers in the existing micelles.^{7,28} The slow process was attributed either to fusion–fragmentation²⁹ or to insertion–expulsion.²⁸

Dynamics of Sphere-to-Rod Transition in Block Copolymers. The dynamics of the sphere-to-rod transition is not well-known in block copolymers. There have been few kinetics studies on this transition using electron microscopy, dynamic light scattering (DLS), and neutron scattering.^{27–36} This transition is often triggered by cosolvent jump,^{27,34} salt jump,^{34,35} or temperature-jump.³¹ Burke and Eisenberg studied the dynamics of the sphere-to-rod-like transition in polystyrene–poly(acrylic acid) (PS-PAA) copolymers in a mixture of water and organic solvent.³⁰ They attributed the sphere-to-rod transition to a mechanism involving (i) the adhesion of spherical micelles, (ii) the formation of pearl-necklace-shaped rods, and (iii) the smoothing of the rods.³⁰ They also described the rod-to-sphere transition to occur in two steps: (i) the formation of bulbs on the rod ends and (ii) the detachment of these bulbs.³⁰ Another study described this transition to proceed by random formation of bulbs along the cylinders.³² Two recent studies investigated the slow sphere-to-rod dynamics in the pluronic triblock copolymer P123 in a mixture of water, salt, and ethanol.^{34,35} One of these studies suggested that the transition could occur through both fusion–fragmentation and unimer exchange.³⁴

Most of the dynamics in block copolymers are triggered by cosolvent jump. However, a recent report showed that cooperation between solvents could affect the transition between morphologies in solvent mixtures.³⁷ Therefore it becomes important to know about the dynamics of the sphere-to-rod transition in pure copolymers without additives (cosolvents, salt, base, or acid). One interesting case is when the transition is triggered by a temperature jump (T-jump). Poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO) is a thermosensitive amphiphilic triblock copolymer which has been widely used for controlled

drug delivery, pharmaceutical formulation, cosmetics, bioseparation, and extraction.^{38–40} In water, they exhibit a critical micelle concentration (CMC) and critical micelle temperature (CMT). They self-assemble into micelles above the CMT with the PPO as the core and the PEO as the corona.^{40,41} The kinetics of low molecular weight pluronics was thoroughly investigated in T-jump experiments and, like nonionic surfactants, was found to involve both insertion–expulsion (AW) and fusion–fragmentation.^{42–49} The intermediate M_w triblock copolymer Pluronic P103 (PEO₁₇PPO₆₀PEO₁₇) is a good candidate for drawing the links between the dynamics of small M_w surfactants and large M_w copolymers.

In this paper, we investigate the dynamics of the sphere-to-rod transition in the pluronic P103 (PEO₁₇PPO₆₀PEO₁₇) in water. The transition is initiated by increasing the temperature from the spherical zone to the rod-like zone. The scattering intensity and the hydrodynamic radius of the micelles were monitored throughout the experiment using DLS. The possibility that the sphere-to-rod transition is dominated by insertion–expulsion or fusion fragmentation is discussed. The growth dynamics is compared to the simulation for two cases (1) random fusion–fragmentation and (2) successive addition of spheres to rod-like micelles. Finally the second order rate constant for fusion and the fragmentation rate are calculated.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. The copolymer triblock Pluronics P103 (BASF Corp) was used as received. The Pluronic P103 (PEO₁₇PPO₆₀PEO₁₇) has a $M_w = 4.95$ kg/mol. Doubly deionized water was used in the preparation of solutions. Aqueous Pluronic solutions were prepared by mixing the copolymer with water under gentle agitation at room temperature for more than 24 h.

Dynamic Light Scattering. Dynamic light scattering (DLS) was measured in a Malvern zetasizer 5000 apparatus equipped with a 7132 multibit correlator and multiangles goniometer. The light source was a He–Ne 5mW laser with wavelength of 632.8 nm. The scattering intensity was measured through a 400 μm pinhole. The correlation functions were averaged over 30 s in equilibrated sample and over 5 s during the growth kinetic. Most of the DLS measurements were carried out at 90° with the exception of some measurements that were carried out at different angles to verify that the modes are diffusive and to calculate the dissymmetry ratio $Z = I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$. When not specified in the text the measurements were measured at 90°.

The correlation functions $g^2(q, t)$ of the scattering light intensity were analyzed using the cumulants method⁵⁰

$$\ln|g^2(q, t)| = -\Gamma t + \frac{1}{2!}\mu_2 t^2 - \frac{1}{3!}\mu_3 t^3 + \dots \quad (1)$$

where Γ is the first cumulant, $\langle \Gamma \rangle = q^2 D$, and D is the diffusion coefficient. These results were used to estimate the hydrodynamic radius

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2)$$

In some cases, the correlation functions were analyzed using the CONTIN routine, where $P(\tau)$ is the distribution function of the relaxation time and $\beta \approx 1$, the coherent factor of the instrument.⁵¹ The corresponding hydrodynamic radius is calculated using the Stokes–Einstein equation.

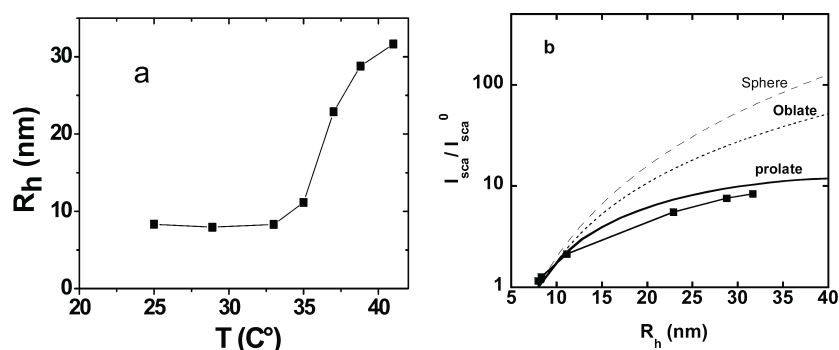


Figure 1. (a) Temperature dependence of the hydrodynamic radius R_h for 30 g/L P103 solutions in water measured at 90°. The samples were equilibrated for 12 h before measurements. The measurements were carried out at 90°. (b) The scattering intensity I_{sca}/I_{sca}^0 plotted against the hydrodynamic radius R_h , for 30 g/L P103 solution. I_{sca} and R_h are measured at different temperatures and I_{sca}^0 is the scattering intensity at 25 °C. The plot I_{sca}/I_{sca}^0 vs R_h is compared to the Perrin model of prolate ellipsoids, oblate ellipsoids, and spheres.

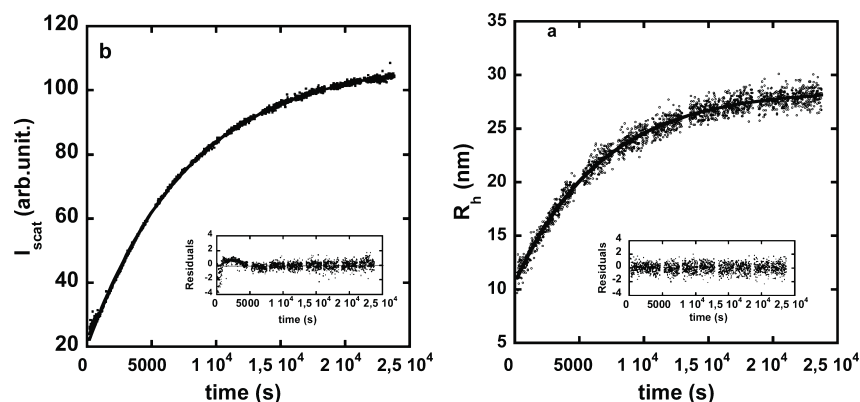


Figure 2. Scattering intensity (a) and hydrodynamic radius R_h (b) vs time for aqueous P103 solutions ($[P103] = 10$ g/L) after the solution was transferred from a $T_1 = 25$ °C to $T_2 = 37$ °C. The decays are fitted with a single-exponential expression (solid line). Inset: the residual of the fit to the single exponential.

$$g^2(q, t) = 1 + [\beta \int \exp(-t/\tau) P(\tau) d\tau]^2 \quad (3)$$

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta} q^2 \tau(q) \quad (4)$$

When not specified R_h is deduced from the cumulants method. The above analysis is correct for non interacting particles below the overlapping concentration (C^*). Close to and above C^* , the DLS measures an apparent diffusion coefficient and a smaller apparent hydrodynamic radius. In the semidiluted regime the R_h is replaced by the correlation length of the network (ξ), which decreases with increasing the concentration as $\xi \approx c^{-0.77}$.

Information about the shape of the micelles can be obtained from the combination of the scattering intensity and the hydrodynamic radius.⁵² The Perrin model is used to estimate the dimensions of micelles for prolate and oblate ellipsoids.^{53,54} For the prolate case

$$R_h = b/2 \frac{\sqrt{p^2 - 1}}{\ln(P + \sqrt{p^2 - 1})} \quad (5)$$

where $p = a/b$, b is the semiminor axis, and a is the semimajor axis of the ellipsoid. For prolate a is the micelle length L and b is taken as diameter of the spherical micelle $b = 2R_h^0$. For oblate ellipsoid

$$R_h = a/2 \frac{\sqrt{(1/p)^2 - 1}}{\arctan(\sqrt{(1/p)^2 - 1})} \quad (6)$$

where $a = 2R_h^0$. The total scattering intensity is calculated as

$$I_{sca} \propto V_{mic} P(q) \quad (7)$$

where V_{mic} is the volume of the micelles and $P(q)$ is the micelle form factor. $P(q)$ for sphere, prolate, and oblate ellipsoids is calculated using the Debye and Anacker equation.⁵⁵

Kinetics Experiment. The kinetics measurements were performed using a large temperature jump using the following procedure: the pluronic solution in a 10 mm cylindrical glass cell was first equilibrated at a given temperature (T_1) for 12 h in a temperature controlled bath. The sample was then rapidly transferred into the DLS sample holder, which had been previously set at a temperature (T_2). The autocorrelation decays were then measured repeatedly every 5 s and averaged over the same time. The kinetics measurements were performed at 45°, 90°, and 135°.

The observation cell was gently agitated with a mini-agitator throughout the kinetics experiment and the solution temperature was measured within the cell using a thin thermocouple. The temperature inside the measurement cell was found to reach 97% of the desired temperature within 1.5 min, we therefore can quantify the kinetics with a characteristic time higher than 1 min. We performed kinetics experiments by

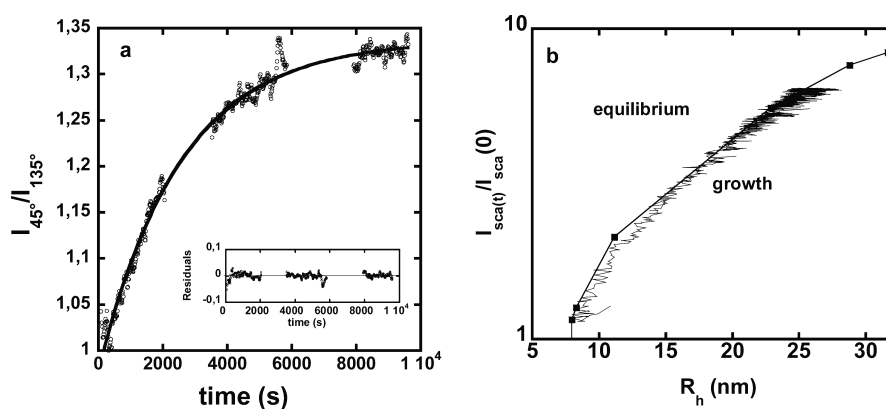


Figure 3. (a) Aspect factor $I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$ vs time for aqueous P103 solutions ($[P103] = 30$ g/L) after the solution was transferred from a $T_1 = 25$ °C to $T_2 = 40$ °C. I_{45° and I_{135° are the scattering intensity measured at 45° and 135° respectively. The decay is fitted with a single-exponential expression (solid line). Inset: the residual of the fit to the single exponential. (b) (Line) The scattering intensity $I_{sca}(t)/I_{sca}(0)$, measured during the growth process following a temperature jump from 25 to 37 °C, is plotted against the hydrodynamic radius $R_h(t)$ and compared to the plot of I_{sca}/I_{sca}^0 vs R_h measured at different temperatures (■). The I_{sca}/I_{sca}^0 vs R_h plot is described in Figure 1.

carrying out a temperature jump from temperature $T_1 = 25$ °C, which yields spherical micelles to a temperature T_2 , which yields elongated micelles ($T_2 = 35, 37$, and 40 °C).

DLS measurements at equilibrium were performed on solutions that were stored for more than 12 h at the desired temperature within the measurement cell.

RESULTS AND DISCUSSION

Morphology of the P103 Micelles at Equilibrium.

In Figure 1a, we show the hydrodynamic radius (R_h) of P103 solution (30 g/L) at equilibrium for temperatures between 25 and 40 °C. R_h was found to be similar to the literature value between 25 and 32 °C ($R_h = 8$ nm).⁵⁶ The scattering intensity did not show any dependence on the scattering angle, suggesting spherical micelle morphology. Above 32 °C, both the scattering intensity (I_{sca}) and R_h increase steadily with increasing temperature, which suggests a structural transition from spheres to long micelles. This conclusion is supported by the increase of the aspect factor ($I_{135^\circ}/I_{45^\circ}$) from ~ 1 at 25 °C to above 1.3 for $T > 37$ °C. We also compared the dependence of I_{sca} on R_h with the Perrin model⁵³ (eq 5 and 6) following Mazer et al.⁵² We took $b = 2R_h^0$ and $a = 2R_h^0$ for prolate ellipsoid and oblate ellipsoid respectively, where R_h^0 is the hydrodynamic radius of spherical micelles measured at 25 °C. Figure 1b shows that I_{sca} vs R_h is close to the predicted behavior for prolate ellipsoids, which proves that P103 micelles grow as rods

Morphology of the Micelles during the Growth Process. The sphere-to-rod transition in P103 is slow enough to be monitored by DLS (Figure 2a,b). Though it is well accepted that micelles evolve from spheres to rods, the intermediate morphologies during the growth are not known. A first clue about these structures comes from the steady increase of the dissymmetry factor ($I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$) with time from ~ 1 to 1.3 (Figure 3a). The exponential fit of $I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$ decay yields a similar characteristic time as $R_h(t)$. This suggests a steady anisotropic growth of the micelles as prolate ellipsoids. The second clue about the intermediate structures comes from the combined information of $I_{sca}(t)$ and $R_h(t)$. The plot of I_{sca} vs R_h measured during the growth is superposable with the I_{sca} vs R_h plot at equilibrium (different temperatures; Figure 3b). This infers that the micelles conserve a similar morphology throughout the growth process and grow as rods. One could imagine that the micelles form compact objects subsequent to

the temperature jump and then change structure with time to yield rods. If this were the case, the I_{sca} vs R_h during the growth would deviate from I_{sca} vs R_h at equilibrium. Figure 3b proves that the micelles grow as prolate ellipsoids with a time dependent length $L(t)$. $L(t)$ is calculated from $R_h(t)$ by inverting the Perrin equation for prolate ellipsoids (Figure 4, inset). This analysis is correct below C^* , which is most likely fulfilled for small ellipsoids at low $[P103]$. For $[P103] < 60$ g/L, the coefficient diffusion D at equilibrium scales as $[P103]^{-0.1}$, $[P103]^{+0.12}$, and $[P103]^{+0.16}$ at 35, 37, and 40 °C respectively. The positive exponent at 37 and 40 °C, suggests that $L(t)$ is most likely underestimated close to equilibrium. Above 60 g/L at 40 °C, D shows the predicted behavior for branched cylinders ($D \approx [P103]^{+0.73}$), suggesting that $R_h(t)$ and $L(t)$ reflect the evolution of the mesh size. Because it is difficult to assess the role of the correlations in the proximity of C^* , we present mainly the kinetics for $[P103] < 60$ g/L, and we limit the quantitative analysis to the lowest concentration investigated (10 g/L).

Growth Kinetic. $R_h(t)$, $I_{sca}(t)$, and $L(t)$ fit perfectly to the single exponential with a similar decay time (τ ; Figures 2 and 4, inset, and Figure S1 of the Supporting Information). The good fit to the single exponential infers that the sphere-to-rod transition is dominated by a single mechanism even in the case of a large deviation from equilibrium. The similarity between τ from the various fits suggests that the sphere-to-rod transition can be quantified by any of the parameters $R_h(t)$, $I_{sca}(t)$, and $L(t)$. The decay times are highly dependent on the copolymer concentration and range between 7360 and 733 s for $[P103]$ between 10 and 60 g/L. The decay rate $k_{decay} = 1/\tau$ increases with increasing $[P103]$ (Figure 4), which suggests the existence of a bimodal process. The τ values (between 733 and 7360 s) are 5 orders of magnitude higher than τ for low molecular weight pluronics L64 ($EO_{13}PO_{30}EO_{13}$)⁴⁷ and P84 ($EO_{19}PO_{43}EO_{19}$)⁴⁶ but much lower than τ in the slightly hydrophobic pluronics P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) (days).^{34,35}

Most of the previous T-jump kinetics studies on Pluronics (L64, F85,⁴⁴ and P103⁵⁷) show two processes when monitored close to cmT, which is not the case here. Increasing the temperature close to cmT, leads to a reduction of cmc and therefore a fast insertion of the excess free copolymers in the existing micelles.^{42–48} The fraction of free copolymer in the present study is small compared to the micellized one (cmc (25

$^{\circ}\text{C}) \approx 0.7 \text{ g/L}$ and $\text{cmc} (35^{\circ}\text{C}) = 0.02 \text{ g/L}$ ⁴¹ thus increasing the temperature does not induce a significant micelle growth via free copolymer insertion. Furthermore, the relaxation time of the fast process is expected to be in the millisecond time scale⁴² which can not be resolved by the present experiment. The growth decays of Figure 3 are mainly due to a bimodal process involving micelle–micelle interactions.

Insertion–Expulsion vs Fusion–Fragmentation. The reduction of the number of micelles during the sphere-to-rod transition can be attributed to insertion–expulsion of copolymer chains (A–W) or to fusion–fragmentation of proper micelles. The insertion–expulsion process (A–W),^{10–12} involves the disintegration of spherical micelles via successive expulsion of copolymer chains and the growth of the long micelles via successive chain insertion (chart 1). The rate of this mechanism is controlled by the intermediate zone between the proper micelles and the unimers.^{10–12} Unlike the surfactant case, this process should not be discarded in block copolymers.^{22,23} The fusion–fragmentation involves the successive fusion and scission of proper micelles and rods (chart 2). To account for the growth via both insertion–expulsion and fusion–fragmentation, the size distribution $\phi(N,t)$ can be described by eq 8.⁶¹

$$\frac{d\phi(N,t)}{dt} = \left(\frac{d\phi(N,t)}{dt} \right)_{\text{IE}} + \left(\frac{d\phi(N,t)}{dt} \right)_{\text{FF}} \quad (8)$$

where $[d\phi(N,t)/dt]_{\text{IE}}$ and $[d\phi(N,t)/dt]_{\text{FF}}$ are the temporal variation of $\phi(N,t)$ via insertion–expulsion and fusion–fragmentation, respectively.

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\phi(N,t)}{dt} \right)_{\text{IE}} &= -\phi(N,t)Nk^{-}(N) + k^{-}(N+1)(N+1) \\ &\quad \phi(N+1,t) + k^{+}(N-1)\phi(1,t)\phi(N-1,t) \\ &\quad - k^{+}(N)\phi(N,t)\phi(1,t) \end{aligned} \quad (9a)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\phi(N,t)}{dt} \right)_{\text{FF}} &= -\phi(N,t) \sum_{N_1=2}^N k_{\text{fra}}(N, N_1) \\ &\quad + \sum_{N_1>N} 2k_{\text{fra}}(N_1, N)\phi(N_1, t) \\ &\quad + \sum_{N_1<N} 1/2k_{\text{fus}}(N_1, N-N_1)\phi(N_1, t)\phi(N-N_1, t) \\ &\quad - \sum_{N_1>2} k_{\text{fus}}(N, N_1)\phi(N, t)\phi(N_1, t) \end{aligned} \quad (9b)$$

$k^{+}(N)$ is the insertion rate of copolymer chains from micelles with size N and $k^{-}(N)$ the corresponding expulsion rate. The $k_{\text{fus}}(N, N_1)$ is the second order fusion rate of two micelles of sizes N and N_1 . $k_{\text{fra}}(N, N_1)$ is the fragmentation rate of a micelle N in two micelles N_1 and $N-N_1$.

We simulate the two extreme cases where the growth is dominated either by insertion–expulsion or fusion–fragmentation. If the growth is dominated by insertion–expulsion (i.e., negligible k_{fra} and k_{fus}), $\phi(N,t)$ would be described by eq 9a. The fraction of free chains $\phi(1,t)$ is assumed to be constant and equal to cmc (eq 10).

$$\phi(1,t) = \text{cmc} = \frac{\sum_{N \geq 2} k^{-}(N,t)N\phi(N,t)}{\sum_{N \geq 1} k^{+}(N)\phi(N,t)} \quad (10)$$

We suppose the insertion rate to be independent of the micelle size $k^{+}(N) = k^{+}$. We investigated several possible distributions of $k^{-}(N,t)$ that leads to a Gaussian type size distribution at equilibrium $\phi(N,\infty)$. We also investigated the distributions of expulsion rate proposed by Aniansson and Wall.^{11,12} In order for the cmc to remain constant during the growth, small time dependence was introduced in $k^{-}(N,t)$. These simulations were validated for the case of small deviations from equilibrium, for which analytical solution exist.^{10–12,22} In the case where [micelle] grows with time, the simulated k_{decay} was found to decrease with increasing concentration, as predicted by A–W.^{10–12} However the kinetics leading to a reduction of [micelle] yield a k_{decay} independent of copolymer concentration. For all the distributions of $k^{-}(N,t)$ investigated here, the insertion–expulsion model does not account for the steady increase of k_{decay} vs [P103] of Figure 4. Thus one can safely discard insertion–expulsion as the dominant mechanism in the sphere-to-rod transition.

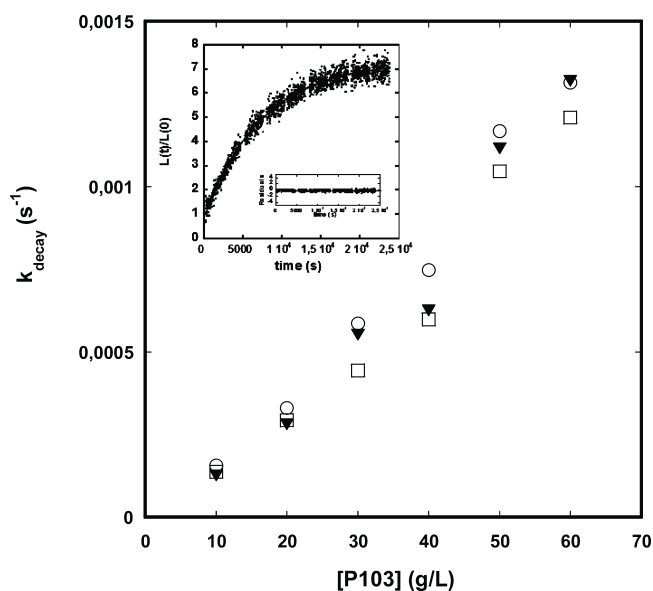


Figure 4. Growth rate (k_{decay}) calculated from fitting the growth decays to a single exponential expression, plotted against the [P103]. k_{decay} is calculated from fitting the decay of the scattering intensity $I_{\text{sca}}(t)$ (▼), the $R_h(t)$ (○), and the apparent micelle length $L(t)/L(0)$ (□). The decays were measured after the solutions were transferred from $T_1 = 25^{\circ}\text{C}$ to $T_2 = 37^{\circ}\text{C}$. (Inset) The single exponential fit of $L(t)/L(0)$ for [P103] = 10 g/L, as well as its residual.

On the other hand the fusion mechanism (Chart 2) is a bimodal process, which yields a second order kinetics and an increase of k_{decay} vs [micelles] ($[\text{micelles}] = ([\text{P103}] - \text{cmc})/N_{\text{agg}}$, N_{agg} is aggregation number). Therefore, the fusion and fragmentation are most likely important processes for the sphere-to-rod transition in P103. This conclusion is backed up by most T-jump experiments on low M_w pluronics, which yield an increasing k_{decay} with increasing concentration.^{42–49} Kinetics experiments on the pluronic P123 in the presence of salt and alcohol revealed the relevance of fusion–fragmentation in the sphere-to-rod transition.³⁴ One should point out that even if the expulsion rate (extrapolated from Figure 3 of reference 58) is much faster than the growth rate, the insertion–expulsion does not explain the growth decays. This suggests that the $k^{-}(N)/k^{+}(N)$ ratios for spheres and rods are not sufficiently dissimilar to allow the expulsion–insertion to dominate the

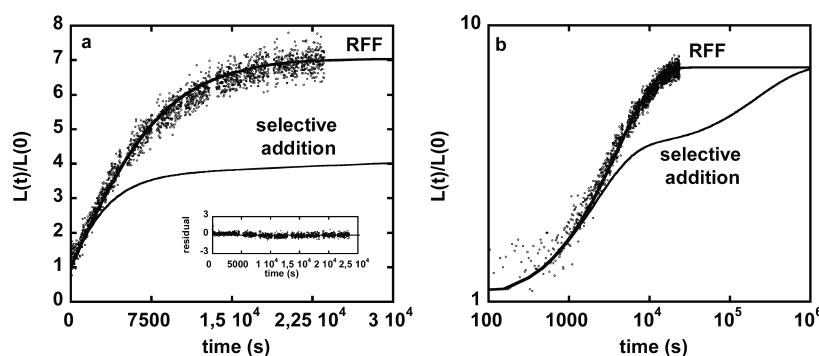


Figure 5. (a) Growth decay $L(t)/L(0)$ for $[P103] = 10$ g/L at 37 °C, fitted with eq 9 for the random fusion fragmentation model (RFF). The minimum size for fragmentation $N_{\text{cri}} = N_{\text{agg}}^0 = 59$. The best fit was found for $k_{\text{fus}} = 36 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{fra}} = 9.7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. The decay is also compared with eq 9 for the selective addition model for the same value of k_{fus} and k_{fra} as the RFF model ($k_{\text{fus}} = 36 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{fra}} = 9.7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$). In the selective addition model, micelles larger than $N_{\text{cri}}^{\text{up}} = 2N_{\text{agg}}^0$ can not fuse and rods can not break in two micelles larger than $N_{\text{cri}}^{\text{up}} = 2N_{\text{agg}}^0$. Inset: the residual of the fit to the RFF model. (b) log–log representation of the plot in panel a.

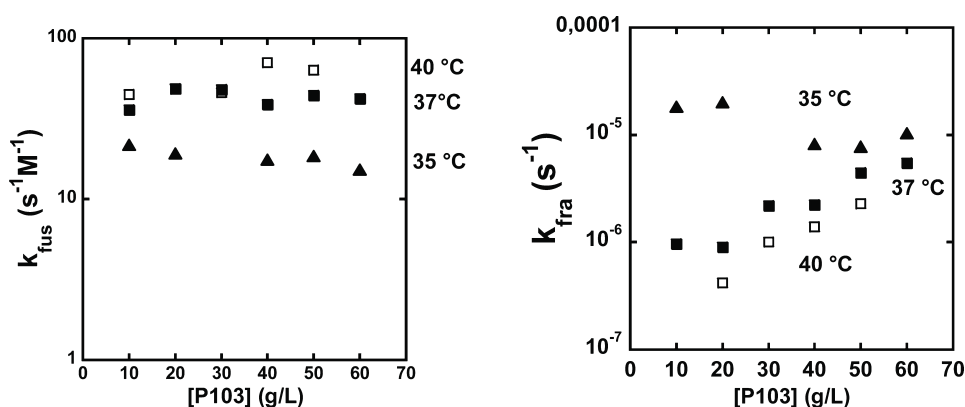


Figure 6. (a) Second order fusion rate k_{fus} , calculated from fitting the growth decays $L(t)/L(0)$ to the RFF model using eq 9 and plotted against $[P103]$. k_{fus} is calculated for different temperatures: 35 (▲), 37 (■), and 40 °C (□). (b) The fragmentation rate k_{fra} calculated the fitting $L(t)/L(0)$ to the RFF model (eq 9) and plotted against $[P103]$ for different temperatures: 35 (▲), 37 (■), and 40 °C (□). The minimum size for fragmentation is $N_{\text{cri}} = N_{\text{agg}}^0 = 59$.

growth. Yet, it is possible that the expulsion–insertion contribute partially to the growth process aside with the fusion–fragmentation.

Contrarily to the present results, the theoretical prediction and the chain exchange experiments at equilibrium in diblock copolymers, show that insertion–expulsion is the dominant process.^{5,22} Part of the explanation for this discrepancy could lie in the difference in the expulsion mechanisms of diblock and triblock copolymers. Expulsion of triblock copolymers requires the passage of both hydrophobic and hydrophilic blocks through the core, which induce an additional barrier against expulsion.²³ Whereas fusion–fragmentation requires the disentanglement of chains inside the core, resulting in a lower energy barrier. It is also possible that the equilibrium dynamics and the out-of-equilibrium dynamics involve different mechanisms.^{4,59}

Fusion–Fragmentation Mechanism. We investigate the situation where the growth is dominated by fusion and fragmentation (eq 9b). This will be the case for the two situations: (i) $k^-(N)$ and $k^+(N)$ negligible compared to the growth rate or (ii) $k^-(N)/k^+(N)$ ratios for spheres and rods are not sufficiently dissimilar, where eq 9a can be neglected. Equation 9b is resolved numerically for every given distribution of $k_{\text{fra}}(N, N_1)$ and $k_{\text{fus}}(N, N_1)$ to extract $\phi(N, t)$ and the average micelle length $L_{\text{the}}(t)$ ($L_{\text{the}}(t) = l_0 \sum \phi(N, t) N / (\sum \phi(N, t))$, l_0 is length per monomer unit). The $L_{\text{the}}(t)$ is then compared to the

experimental $L(t)$ to extract k_{fus} and k_{fra} . The initial size distribution $\phi(N, 0)$ is taken as Gaussian with a mean value N_{agg}^0 and a variance σ . The aggregation number of the spherical micelles is taken from the recent neutron scattering results $N_{\text{agg}}^0 = 59$.⁶⁴ The effect of the variance σ on the kinetics was investigated for σ between $N_{\text{agg}}^0/4$ and N_{agg}^0 and here we present the results for $\sigma = N_{\text{agg}}^0/4$.

Selective Fusion–Fragmentation or Random Fusion–Fragmentation. The fragmentation of rods into spheres was described to occur either by detachment of bulbs from the rod ends³⁰ or by random formation of bulbs along the rods.³² One could also imagine a similar mechanism for the sphere-to-rod transition: (1) random fusion-fragmentation (RFF) or (2) successive addition of spherical micelles to rods.

In the RFF model, micelles can fuse with other micelles independently of their sizes ($k_{\text{fus}}(N, N_1) = k_{\text{fus}}$) and can break into two micelles of any size ($k_{\text{fra}}(N, N_1) = k_{\text{fra}}$).^{60,63} In an alternative RFF model, rods do not break into micelles smaller than the spherical ones.^{62,63} To accommodate these two models we introduced a minimum size for breaking N_{cri} ($k_{\text{fra}}(N, N_1) = 0$ for $N_1 < N_{\text{cri}}$ and $k_{\text{fra}}(N, N_1) = k_{\text{fra}}$ for $N_1 > N_{\text{cri}}$). This is equivalent to imposing sharp lower cutoff for the size distribution at N_{cri} .⁶¹ The RFF model leads to an exponential size distribution $\phi(N, t)$ for the long times for $N > N_{\text{cri}}$, as predicted by Cates et al.⁶⁰ The $L_{\text{the}}(t)$ from the RFF model fits well to $L(t)$, for all of the concentrations and

temperatures investigated here as well as N_{cri} values between 2 and 59 (Figure 5).

In the successive addition model, rods grow by successive addition of spherical micelles at their ends. Rods larger than $N_{\text{cri}}^{\text{up}}$ can not fuse together and can not break into rods larger than $N_{\text{cri}}^{\text{up}}$ ($k_{\text{fus}}(N, N_1) = 0$, $k_{\text{fra}}(N, N_1) = 0$ for $N - N_1 > N_{\text{cri}}^{\text{up}}$ and $N_1 > N_{\text{cri}}^{\text{up}}$, otherwise $k_{\text{fus}}(N, N_1) = k_{\text{fus}}$, $k_{\text{fra}}(N, N_1) = k_{\text{fra}}$). We investigated various $N_{\text{cri}}^{\text{up}}$ values $N_{\text{cri}}^{\text{up}} = 1.5N_{\text{agg}}^0$ and $2N_{\text{agg}}^0$. The results presented here are for $N_{\text{cri}}^{\text{up}} = 2N_{\text{agg}}^0$. The selective addition model yields $L_{\text{the}}(t)$ different from the experimental $L(t)$, particularly for strong deviations from equilibrium (Figure 5). In contrast to the experimental $L(t)$, the $L_{\text{the}}(t)$ for the selective addition is composed of two distinct steps: a first step dominated by fusion of spherical micelles and a second step controlled by the detachment of spherical micelles from the short rods and their association with the long ones. Therefore, the sphere-to-rod transition can not be explained by fusion-fragmentation if the rods are not allowed to fuse together. It is therefore evident that both the spherical micelles and the rod-like micelles undergo random fusion-fragmentation.

Rate of Fusion–Fragmentation. The second order fusion rate k_{fus} and the fragmentation rate k_{fra} are estimated from fitting $L(t)$ to eq 9b using the RFF model ($k_{\text{fus}}(N, N_1) = k_{\text{fus}}$ and $k_{\text{fra}}(N, N_1) = k_{\text{fra}}$ for $N > N_{\text{cri}}$). The k_{fus} do not show a clear dependence on [P103] for all of the temperatures investigated here (Figure 6a). The average k_{fus} and its standard deviation were found to be 18.5 ± 2.4 , 43 ± 5 , and $54.6 \pm 11.6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ at 35, 37, and 40 °C (Figure 6a). The k_{fus} is also independent of N_{cri} between 2 and 59 (Figure S2, Supporting Information). The determination of the micelle length by DLS is affected by branching and correlations of micelles at high concentration and therefore one expects some dependence of k_{fus} on [P103]. This is not seen here because the fusion dominates mainly the early stage of the growth, where the measurement of micelle size is less affected by correlations.

The apparent energy for fusion is estimated to be $E_{\text{fus}} = 165 \text{ kJ/mol}$. There are at least two energy barriers against fusion: one is the coronal energy resulting from the steric repulsion of PEO. This barrier is the elastic energy of the corona. The second barrier to fusion comes from the entanglement dynamics of the cores. The sphere-to-rod transition in diblock and triblock copolymer usually occurs by collision and adhesion of spheres to form a pearl-necklace shape, which turns into smooth cylinders via rearrangement of the core and the corona.^{30,34} Whether the micelles complete fusion or break in the necklace step is an interesting question, for which an explanation cannot be elaborated in this letter.

It is worth commenting on the significance of the decay rate k_{decay} from the single exponential fit. k_{decay} calculated as $k_{\text{decay}} = k_{\text{fus}} [\text{micelles}]^f = [\text{P103}] k_{\text{fus}} / N_{\text{agg}}^f$ ($N_{\text{agg}}^f = N_{\text{agg}}^0 L(\infty) / L(0)$)⁶⁰ is found to be at the most 30% larger than k_{decay} from the single exponential fit (Figure S3, Supporting Information). This deviation is predictable since eq 9 for the RFF model would lead to a hyperbolic tangent shape rather than a single exponential expression.⁶⁰

The fragmentation rate k_{fra} is constant for low concentrations and increases at high [P103] (Figure 6b). The fragmentation becomes dominant close to equilibrium, where the determination of the micelle length is strongly affected by micelle interactions and branching. Therefore the k_{fra} should be taken from the low [P103]. The k_{fra} , estimated at the lowest [P103], decreases with increasing the temperature $k_{\text{fra}} = 1.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ at 35 °C, 9×10^{-7} at 37 °C, and $4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ at 40 °C. This

leads to a negative apparent energy for fragmentation $E_{\text{fra}} = -208 \text{ kJ/mol}$.

RFF mechanism with constant $k_{\text{fus}}(N, N_1)$ and $k_{\text{fra}}(N, N_1)$ is an oversimplified model because (1) if the rods associate through their ends, it will most likely lead to smaller k_{fus} than for spherical ones and (2) fragmentation of small micelles would lead to larger variation in the surface free energy than in the long micelles and therefore should lead to $k_{\text{fra}}(N, N_1)$ dependent on the micelle size. This is probably one explanation for why fitting the experimental decay with the RFF is not as good as the single exponential (residuals of Figures 2 and 4 inset). Thus further simulations and comparisons with experiments are necessary to fully determine the distribution of $k_{\text{fus}}(N, N_1)$ and $k_{\text{fra}}(N, N_1)$.

CONCLUSIONS

This paper describes the dynamics of the transition from sphere to rod-like micelles in the aqueous solution of P103 triblock copolymer. The growth dynamics exhibit a relatively slow process with a characteristic time ranging from 700 s to several hours. This kinetics can be quantified equivalently by the scattering intensity, the hydrodynamic radius or micelle length. We show that the micelles grow as long rods throughout the growth process. The linear increase of the decay rate with increasing the copolymer concentration shows that this transition is dominated by a mechanism involving fusion and fragmentation of proper micelles. We show that the growth occurs by random fusion–fragmentation of all micelles. The growth decays can not be explained if the process only involves successive addition of spherical micelles to the rod-like micelles. The second order rate constant for fusion (k_{fus}) and fragmentation rates (k_{fra}) are estimated for the case of random fusion fragmentation.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Evolution of the hydrodynamic radius with time; dependence of the fusion and fragmentation rates on the copolymer concentration. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: rharbi@ujf-grenoble.fr.

Present Address

[†]Departamento de Ciencias Tecnológicas, Universidad de Guadalajara, Av. Universidad # 1115, Ocotlán Jal., 47810 México.

Notes

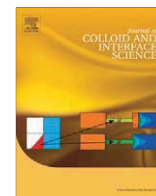
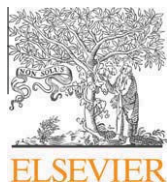
The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the joint program ECOS-Nord M05P02E, MO6-P03 of the ministry of research and education (France), and the National Council of Science and Technology of México. G.L.-G. acknowledges the scholarship from the CONACYT. We acknowledge Dr. Hélène Galliard for her valuable help with conducting these experiments and Mohamed Karrouch and Eric Fevre for their technical support.

REFERENCES

- (1) Hamley, W. *Block Copolymers in Solution*; Hamley, I. W., Ed.; John Wiley & Sons: San Francisco, CA, 2005.
- (2) Alexandridis, P.; Lindman, B., Eds.; *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 2000.
- (3) Denkova, A. G.; Mendes, E.; Coppens, M.-O. *Soft Matter* **2010**, *6*, 2351–2357.
- (4) Nicolai, T.; Colombani, O.; Chassenieux, C. *Soft Matter* **2010**, *6*, 3111–3118.
- (5) Lund, R.; Willner, L.; Richter, D. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4566–4575.
- (6) Won, Y. Y.; Davis, H. T.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 953–955.
- (7) Johnson, B. K.; Prud'homme, R. K. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 118302.
- (8) Jacquin, M.; Muller, P.; Cottet, H.; Theodoly, O. *Langmuir* **2010**, *26*, 18681–18693.
- (9) Lejeune, E.; Drechsler, M.; Jestin, J.; Muller, A. H. E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2667–2671.
- (10) Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1024–1030.
- (11) Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N.; Almgren, M.; Hoffmann, H.; Kielmann, H.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lang, J.; Tondre, C. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 905–922.
- (12) Wall, S. N.; Aniansson, E. A. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 727–736.
- (13) Kahlweit, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *90*, 92–99.
- (14) Lessner, E.; Teubner, M.; Kahlweit, M. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3167–3175.
- (15) René, P.; Bolhuis, P. G. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 018302.
- (16) Rharbi, Y.; Li, M.; Winnik, M. A.; Hahn, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6242–6251.
- (17) Rharbi, Y.; Winnik, M. A.; Hahn, K. G. *Langmuir* **1999**, *15*, 4697–4700.
- (18) Rharbi, Y.; Bechthold, N.; Landfester, K.; Salzman, A.; Winnik, M. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 10–17.
- (19) Zana, R. Dynamics in micellar solutions of surfactants. In *Surfactant Science Series Dynamics of surfactant self-assemblies*; Zana, R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005; Vol. 125, pp 75–160.
- (20) Waton, G.; Zana, R. Relaxation in wormlike micelle solution. In *Surfactant Science Series Giant micelles. Properties and applications*; Zana, R., Kaler, E. W., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007; Vol. 140, pp 397–416.
- (21) Turner, M. E.; Cates, M. E. *J. Phys. (Paris)* **1990**, *51*, 307.
- (22) Halperin, A.; Alexander, S. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2403–2412.
- (23) Dormidontova, E. E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7630–7644.
- (24) van Stam, J.; Creutz, S.; De Schryver, F. C.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6388–6395.
- (25) Rager, T.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4911–4919.
- (26) Underhill, R. S.; Ding, J.; Birss, V. I.; Liu, G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8298–8303.
- (27) Zhang, J.; Xu, J.; Liu, S. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11284–11291.
- (28) Lund, R.; Willner, L.; Monkenbusch, M.; Panine, P.; Narayanan, T.; Colmenero, J.; Richter, D. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 188301.
- (29) Michels, B.; Waton, G.; Zana, R. *Langmuir* **1997**, *13*, 3111–3118.
- (30) Burke, S. E.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2001**, *17*, 6705–6714.
- (31) LaRue, I.; Adam, M.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Rubinstein, M.; Sheiko, S. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 309–314.
- (32) Ma, Q.; Remsen, E. E.; Clark, C. G.; Kowalewski, T.; Wooley, K. L. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 5058–5063.
- (33) Lin, W.; Zheng, C.; Wan, X.; Liang, D.; Zhou, Q. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5405–5410.
- (34) Denkova, A. G.; Mendes, E.; Coppens, M.-O. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 989–996.
- (35) Kadam, Y.; Ganguly, R.; Kumbhakar, M.; Aswal, V. K.; Hassan, P. A.; Bahadur, P. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 16296–16302.
- (36) Lund, R.; Pipich, V.; Willner, L.; Radulescu, A.; Colmeneroabe, J.; Richter, D. *Soft Matter* **2011**, *7*, 1491–1500.
- (37) Denkova, A. G.; Bomans, P. H. H.; Coppens, M.-O.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Mendes, E. *Soft Matter* **2011**, *7*, 6622–6628.
- (38) Schmolka, I. R. Poloxamers in the Pharmaceutical Industry. In *Polymers for Controlled Drug Delivery*; Tarcha, P. J., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.
- (39) Kabanov, A. V.; Batrakova, E. V.; Alakhov, V. Y. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2002**, *54*, 759–779.
- (40) Alexandridis, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 490–501.
- (41) Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T. A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2414–2425.
- (42) Hecht, E.; Hoffmann, H. *Colloids Surf. A* **1995**, *96*, 181–197.
- (43) Michels, B.; Waton, G. *Langmuir* **1997**, *13*, 3111–3118.
- (44) Goldmints, I.; Holzwarth, J. F.; Smith, K. A.; Hatton, T. A. *Langmuir* **1997**, *13*, 6130–6134.
- (45) Kositzka, M. J.; Bohne, C.; Alexandridis, P.; Hatton, T. A.; Holzwarth, J. F. *Langmuir* **1999**, *15*, 322–325.
- (46) Waton, G.; Michels, B.; Zana, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *212*, 593–596.
- (47) Kositzka, M. J.; Bohne, C.; Alexandridis, P.; Hatton, T. A.; Holzwarth, J. F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5539–5551.
- (48) Waton, G.; Michels, B.; Zana, R. *Macromolecules* **2000**, *34*, 907–910.
- (49) Michels, B.; Waton, G.; Zana, R. *Colloids Surf. A* **2001**, *183*–185, 55–65.
- (50) Berne, B.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; Wiley: New York, 1976.
- (51) Provencher, S. W. *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 229.
- (52) Mazer, N. A.; Benedek, G. B.; Carey, M. C. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1075–1085.
- (53) Perrin, F. *J. Phys. Radium* **1936**, *7*, 1–11.
- (54) Chu, B. *Laser Light Scattering*; Academic Press: London, 1974.
- (55) Debye, P.; Anacker, E. W. *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, *55*, 644–655.
- (56) Nolan, S. L.; Phillips, R. J.; Cotts, P. M.; Dungan, S. R. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *191*, 291–302.
- (57) Fernandez, V. V. A.; Soltero, J. F. A.; Puig, J. E.; Rharbi, Y. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3015–3023.
- (58) Zana, R.; Marques, C.; Johner, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123*–126, 345–351.
- (59) Meli, L.; Santiago, J. M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2018–2027.
- (60) Marques, C. M.; Cates, M. E. *J. Phys. II* **1991**, *1*, 489–492.
- (61) Waton, G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9727.
- (62) Thusius, D. *J. Mol. Biol.* **1975**, *94*, 367–383.
- (63) Ilgenfritz, G.; Schneider, R.; Crell, E.; Lewitzki, E.; Ruf, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 1620–1630.
- (64) Kadam, Y.; Yerramilli, U.; Bahadur, A.; Bahadur, P. *Colloids Surf. B* **2011**, *83*, 49–57.



Aggregation and adsorption behavior of low concentration aqueous solutions of hexadecyltrimethylammonium ortho, meta, and parafluorobenzoate

G. Landázuri^a, J. Alvarez^b, F. Carvajal^c, E.R. Macías^a, A. González-Álvarez^a, E.P. Schulz^d, M. Frechero^d, J.L. Rodríguez^d, R. Minardi^d, P.C. Schulz^{d,*}, J.F.A. Soltero^a

^aDepartamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán #1451, Guadalajara, Jalisco 44430, Mexico

^bDivisión Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Km. 1 carretera Cunduacán-Jalpa, Colonia Esmeralda, Cunduacán, Tabasco, C.P. 86040, Mexico

^cDepartamento de Investigación, Centro Universitario UTEG, Héroes Ferrocarrileros #1325, Guadalajara, Jalisco 44460, Mexico

^dDepartamento de Química e INQUISUR, Universidad Nacional del Sur y CONICET, Bahía Blanca, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 September 2011

Accepted 16 December 2011

Available online 28 December 2011

Keywords:

Fluorobenzoic acids

Hexadecyltrimethylammonium

fluorobenzoates

Critical micelle concentration

Krafft point

Molecular dynamic simulation

Mixed micelles

ABSTRACT

The aggregation properties of 2-, 3-, and 4-fluorobenzoic acids (2FBA, 3FBA, and 4FBA, respectively) and their salts with hexadecyltrimethylammonium cations (HTA2FB, HTA3FB, and HTA4FB) in water were studied with a battery of techniques. Their activity at the air/solution interface has been also studied. The position of the fluorine atom in the acid affected the solubility, adsorption, and aggregation in the pure acids solutions. The 4FBA is less water soluble, more hydrophobic, and has the lower critical aggregation concentration of the three isomers. The behavior of the HTA2FB compound in aqueous solution is different from that of HTA3FB and HTA4FB. The critical micelle concentration, critical concentration for sphere-to-rod-like micelle transition, and Krafft point of HTA3FB and HTA4FB are lower than those of the other surfactant but their surface activities are higher. The differences between the HTA2FB and the other two surfactants have been explained on the basis of the regular solution theory of mixed micelles and in light of the analysis of the hydration shell of the acids through molecular dynamic simulations. The results of the present work suggest that the different behaviors are due to a combination of different dehydration tendencies and the steric possibility of inclusion of the counterions in the micelle palisade layer. The formation of rod-like micelles by HTA2FB, while the tetradecyltrimethylammonium 2-fluorobenzoate only forms spherical aggregates, is explained on the basis of the packing parameter. The mentioned factors are complementary to others presented in literature. These conditions may be used in the rational design of micelles by means of molecular dynamics simulations, reducing the trial-and-error approach used to date.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Surfactant molecules in solution above the critical micellar concentration (cmc) form micelles. The aggregate morphology covers a broad variety of shapes and sizes [1]. Cationic surfactants with halide counterions form mostly spherical micelles at diluted concentrations above cmc₁. At concentrations higher than the critical rod concentration (cmc₂), prolate ellipsoidal micelles may be formed [2]. Structure transition in surfactant solutions can be induced by operating on a large variety of parameters, such as temperature, surfactant concentration, or the addition of inorganic salts (i.e., halides) and hydrotropic salts [3–9]. Hydrotropes are organic molecules that have an amphiphilic structure and the ability to increase the solubility of scarcely soluble organic molecules in water, sometimes in several magnitude orders

[10,11]. These organic molecules were described by Neuberg at the beginning of the last century [12]. Hydrotropes produce profound decreases in critical micelle concentration (cmc) and induce the transition from spherical to prolate and then to wormlike micelles at lower surfactant concentrations. Hydrotrope molecules cannot form well organized self-associated structures, such as micelles, because their hydrophobicity is lower than that of surfactant molecules. The addition of 2-hydroxybenzoate salt to CTAB solutions induces the formation of wormlike micelles at very low concentrations, but the addition of 3- and 4-hydroxybenzoate does not. In contrast, surfactants with counterions 4- and 3-chlorobenzoate induce the formation of rod-like micelles at concentrations shortly after the onset of cmc, whereas with 2-chlorobenzoate, micelles remain roughly spherical even at high surfactant concentrations [13,15–17]. These results indicate that the nature of both the counterion and the surfactant affect the micelle size and shape. In the case of the counterion, the preferred localization and orientation within or at the micellar interface is determined by its

* Corresponding author.

E-mail address: pschulz@criba.edu.ar (P.C. Schulz).

substitution pattern, and the nature of its substituent [16–21], its size [19], its hydrophobicity [14,19,22,23], and its degree of hydration [20]. The aggregate growth is influenced by the localization and orientation of the counterion [16–18,24,25]. On the other hand, micelle morphology for the surfactant is affected by concentration changes [17,18], headgroup area [25,26], charge density [16], and electrostatic interactions among the head groups [9,21,25,27–31]. The packing parameter, P , is used to predict which self-assembled structures arise from a given surfactant. This parameter is defined by the ratio between the volume of the hydrocarbon tail of the surfactant in the core (v_t) and the product of the optimal head group area (a_h) and the critical chain length of the tail ($l_{c,t}$) [1], taking into account the surface and the packing term:

$$P = \frac{v_t}{a_h l_{c,t}} \quad (1)$$

i.e., $P > 1/3$ for spherical micelles, $P = 1/3$ – $1/2$ for rod-like micelles, whereas $P = 1/2$ – 1 for flexible bilayer and vesicles. The addition of ions, like hydrotropes, to a solution dehydrates the surfactant headgroups, changing a_h [32].

Recently, Vermathen et al. [33] studied the effect of the hydro-trope substitution pattern and the nature of the substituent on both the micellar growth and the induction of the sphere-to-rod transition. They investigated three micellar aqueous systems formed by tetradecyltrimethylammonium (TTA⁺) as cation and 2-, 3-, or 4-fluorobenzoate as anion counterion. Studies on surface tension, specific conductivity, and ¹H, ¹³C, and ¹⁹F NMR spectroscopy were conducted. They reported that a reduction of headgroup repulsions by the counterion is the principal factor that promotes growth from spherical to rod-like micelles. The 2- and 4-fluorobenzoate are more effective to induce this transition, which is due to the correct hydrophobicity/hydrophilicity balance to insert among the TTA⁺ headgroups, forming tight ion pairs. Another factor that induces micellar growth is the polarizability of the anion, since it may determine the anion's position and orientation at the micellar interface.

In this work, we studied the effect of the anion hydrotropes 2-fluorobenzoate (2FB⁻), 3-fluorobenzoate (3FB⁻), and 4-fluorobenzoate (4FB⁻) on the critical micellar concentration and the ability to induce the sphere-to-rod transition (cmc_2) on the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium (HTA⁺). In order to perform this study, the following surfactants were synthesized: hexadecyltrimethylammonium 2-fluorobenzoate (HTA2FB), hexadecyltrimethylammonium 3-fluorobenzoate (HTA3FB), and hexadecyltrimethylammonium 4-fluorobenzoate (HTA4FB). Aqueous solutions of these surfactants were studied by surface tension, conductivity, viscosimetry, and solubility of Sudan III. The surface-active properties of the counterions in aqueous solutions were also studied by surface tension, conductivity, and pH at 25 °C. The results were analyzed in light of molecular dynamics simulations in order to understand the factors involved in the different behaviors of the surfactant when the position of the fluorine atom is changed in the counterion. Since aggregation has been detected in aqueous solutions of pure fluorobenzoates, using regular solution theory to treat the hexadecyltrimethylammonium fluorobenzoates as a mixture of surfactants gives additional information on the energetic interactions between the components, which may be very useful to predict the effect of different counterions on the aggregation behavior of surfactants. This may be used to design surfactants with specific properties reducing the trial-and-error approach used to date.

2. Experimental

Hexadecyltrimethylammonium hydroxide (10 wt.% HTAOH solution in water), 2-fluorobenzoic (2FBA), 3-fluorobenzoic (3FBA), and 4-fluorobenzoic (4FBA) acids with purity of 97% were purchased

from Fluka and used as received. Surfactants HTA2FB, HTA3FB, and HTA4FB were synthesized by neutralization of a 1 wt.% HTAOH aqueous solution with a concentrated solution of 2FBA, 3FBA, or 4FBA, respectively, in acetone (analytical grade from Fermont). The resultant solution was placed in a water bath at 4 °C for 3 days until surfactant precipitated; afterward it was separated and dried under phosphorous pentoxide for 1 week. The structures of HTA2FB, HTA3FB, and HTA4FB were confirmed by NMR spectroscopy (Advance DMX500 Bruker spectrometer). Sudan III (analytical grade) was purchased from Carlo Erba Milano. HPLC-grade water was used.

Solubility of the 2FBA, 3FBA, and 4FBA was measured at 25 °C. Supersaturated aqueous solutions of each acid were prepared and placed at 25 °C in a temperature bath for a week. The solutions were then centrifuged and the supernatant was separated and placed in a vacuum oven in order to dry samples. Surface-active properties of the acids were measured in aqueous solutions. Samples in a concentration range from 1×10^{-4} to 1×10^{-2} mol/L in water were prepared by dilution from a 1×10^{-2} mol/L stock solution. These properties were determined by surface tension, conductivity, and pH measurements at 30 °C.

The critical micelle (cmc_1) and the sphere-to-rod transition (cmc_2) concentrations of the surfactants HTA2FB, HTA3FB, and HTA4FB were determined. Samples of these surfactants were prepared in the concentration range from 2×10^{-5} up to 2×10^{-2} mol/L from a 2×10^{-2} mol/L stock solution. These critical concentrations were determined by surface tension, conductivity, viscosimetry, and dye solubilization measurements at 30, 35, and 40 °C.

Static surface tensions were measured with a Krüss digital tensiometer, Model K10 ST, and a platinum Wilhelmy plate with a thickness of 0.1 mm and a width of 19.9 mm. Electrical conductivities were measured with a conductivity meter (Oakton Model 510) and an immersion cell (YSI) with cell constant = 1 cm^{-1} . The cell was calibrated with KCl solutions of known conductivity. The pH determinations were made with a millivoltmeter and pH meter CRIBABB and a Brode and James glass electrode. Buffers with pH = 4.00 and 7.00 were used for calibration. Dye absorption measurements were performed with a Lambda 11 Perkin-Elmer UV–visible spectrophotometer at a wavelength at which the maximum absorption had been detected in a wavelength scan. Viscosity measurements were performed with an automatic Ostwald viscosimeter Viscomatic MS calibrated with triple-distilled water.

Molecular dynamic simulations of the 2-, 3-, 4-fluorobenzoic acid molecules in water were performed with the AMBER10 [34] molecular simulation suite. After equilibration, a trajectory of 100 ps length with time step of 1 fs was obtained using a canonical ensemble NPT with a Langevin thermostat to ensure the whole system was a 300 K and 1 atm.

Experimental data obtained in this work were statistically analyzed by the unbiased least variance method [35].

3. Theory

Since the counterions exhibited a critical aggregation concentration (cac) due to their surface-active properties, and the surfactant ion showed critical micellar concentrations (cmc_1 and cmc_2), the system counterion-surfactant was analyzed by the theory of mixed micelles based on the regular solution theory, which is explained in the Supplementary Material (SM).

4. Results

4.1. Fluorobenzoic acids

Both conductivity and pH vs. concentration of aqueous solutions of the three fluorobenzoic acids (not shown) measurements

exhibit slope changes, which indicate a critical concentration where the acid molecules began to aggregate (critical aggregation concentration, cac); 3FBA and 4FBA exhibited a similar trend.

The surface tension as a function of 2FBA concentration is depicted in Fig. 1.

Surface tension decreases when increasing concentration. At around 2.0×10^{-3} mol/L a constant value is reached, indicating that the concentration of free (non-aggregated) fluorobenzoate at the surface is the same as that in the bulk. A maximum is depicted at about 6.0×10^{-3} mol/L (the cac) followed by a sharp decrease, indicating an increase in the surface excess. This increase in surface excess (Γ) may be explained by supposing that the aggregates capture non-aggregated molecules without affecting those adsorbed at the air/solution interface. Since Γ is the difference between the concentration of adsorbable species (i.e., monomeric molecules) at the surface and in the bulk, a reduction of free molecules in the bulk will increase the surface excess and reduce the surface tension.

Since the plateau is too broad (between 0.0010 and 0.0055 mol L⁻¹), the maximum cannot be interpreted as caused by the solubilization by micelles of highly hydrophobic impurities, which is commonly the cause of minima and maxima in the surface tension plots near of the cac. The excess of adsorbed surfactant Γ at the air–water interface was calculated using the Gibbs adsorption isotherm.

$$\Gamma = -\frac{1}{\nu RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln a} \quad (2)$$

where R is the gas constant, T is the absolute temperature, a is the solute activity ($a = a_{H^+} a_{FB^-} a_{FBA}$, where a_{H^+} , a_{FB^-} , a_{FBA} are the activities of hydrogen and fluorobenzoate ions, and unionized acid, respectively), and $d\sigma/d \ln a$ is the slope below the cmc in the surface tension vs. $\ln a$ plots. The prefactor ν was taken as 1, because it appears when the activities of different ions are equal, i.e., in 1:1 electrolytes $a_{electrolyte} = a_{\pm}^2$ and then $\ln a = 2 \ln a_{\pm}$ [36]. The activity coefficient γ_i of the ionic species i was computed for each concentration using the Davies equation [37] (see SM), and that of the unionized molecules was taken as unitary. The area occupied by an acid molecule (a^s) at the air–solution interface was obtained from the surface excess at the cmc as follows:

$$a^s = 1/N_A \Gamma_{cmc} \quad (3)$$

where N_A is Avogadro's number, and Γ_{cmc} is the surface excess at the cmc. The pK_a for each acid was obtained by extrapolation at $C = 0$ from their pH versus $C_{acid}^{1/2}$ curves (not shown). The ionization grade α ($=S_M/S_m$) as a function of concentration was estimated from

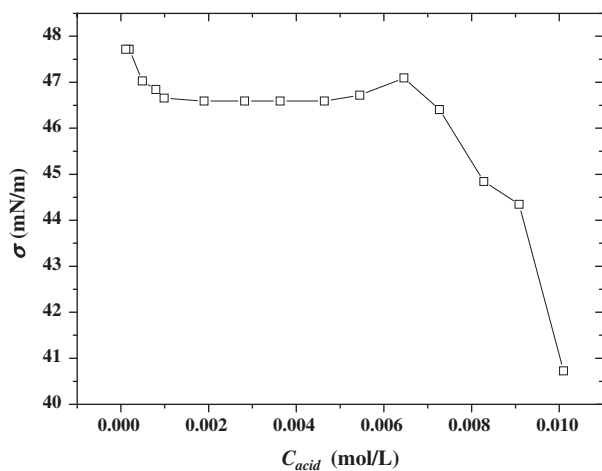


Fig. 1. Surface tension vs. concentration of aqueous solution of 2FBA at 25 °C.

specific conductivity; S_M is the slope at concentrations higher than critical concentration and S_m at lower concentrations. Results of solubility, a^s , critical concentration, pK_a , and α are depicted in Table 1.

All the fluorobenzoic acids are stronger than benzoic acid ($pK_a = 4.21$). As in aliphatic acids [38], the closer the fluorine atom to the acid group, the stronger the acid because of the electronegative induction of the halogen substituent.

It is evident that the solubility and the critical aggregation concentration of the fluorobenzoic acids follow the order 2FBA > 3FBA > 4FBA, although the cac for the 2FBH is much lower than expected due to its solubility. The area per molecule of the benzoic acid is 42 \AA^2 [39] or 53 \AA^2 (experimental) or 50 \AA^2 (computed) [40]. The area per fluorobenzoic acid molecule must be similar and therefore the experimental superficial area is too large for the surface to be saturated. Besides, since the experimental a^s values do not have statistical differences, an average value can be used: $a^s = 171 \pm 13 \text{ \AA}^2$. The area that we computed for a fluorobenzoic acid molecule is 51.2 \AA^2 , meaning that for each adsorbed fluorobenzoic acid molecule there are about 62.3 \AA^2 of free water surface. The area per water molecule is 9.7 \AA^2 [36]. Then, for each adsorbed acid molecule there are about 6.4 water molecules. These correspond to the first hydration shell according to the computational simulation (see below). The ionization of the aggregates decreases with the order 2FBA > 3FBA > 4FBA, in accordance with the evolution of pK_a . The much lower critical aggregation concentration of the 4FBA compound may be associated to the fact that this hydrophobe formed aggregates (possibly micelles) and therefore, the fluorine atoms are more protected from water and in a medium predominantly formed by fluorine atoms, in the center of the aggregates. This produces a compact Stern layer, which causes a smaller degree of micellar ionization than that of the micelles formed by the other two isomers. The fluorine atoms in the aggregates of the other two isomers remain in contact, at least partially, with the water, and in a predominantly hydrocarbon environment. This in turn produces a less compact Stern layer, thus reducing the electrical potential at the surface of aggregates leading to a higher ionization degree.

4.2. Hexadecyltrimethylammonium fluorobenzoates

4.2.1. Hexadecyltrimethylammonium o-fluorobenzoate (HTA2FB)

The dependence of the surface tension (σ) with the logarithm of the surfactant concentration (not shown) exhibits the usual behavior, with a constant value of σ above the cmc. The absorbance data versus surfactant concentration obtained through solubilization of Sudan III experiments (Fig. 1 in SM) show the appearance of the first aggregates that are able to solubilize hydro-insoluble materials, i.e., micelles. The second inflection point, at a concentration indicated as cmc_2 , corresponds to a structural change that gives the micelles a higher solubilizing capacity, which usually corresponds to the formation of prolate ellipsoidal or short rod-like micelles. This was confirmed by an increase in the slope in the viscosity vs. concentration plot (see Fig. 5 in SM). The cmc is also detected through conductivity, but not the cmc_2 . Fig. 2 in SM shows the dependency of $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{extrapolated}$ as a function of

Table 1

Solubility in water, critical concentration of aggregation (cac), area per adsorbed molecule at the air/solutions interface (a^s), acidity constant and ionization degree (α) of aggregates for fluorobenzoic acids at 25 °C.

Fluorine position	Solubility (mol/L)	cac (mol/L)	a^s (\AA^2 /molecule)	pK_a	α
2	0.0343	0.00596	144 ± 46	3.31 ± 0.03	0.327
3	0.00167	0.00160	114 ± 15	3.47 ± 0.03	0.301
4	0.000157	0.0000986	156 ± 38	3.7 ± 0.3	0.244

surfactant concentration, where $\kappa_{\text{extrapolated}}$ is the specific conductivity linearly extrapolated from the data at very low concentration (below the cmc). It can be clearly seen that, except at 40 °C, micelles have higher conductivity than monomers; this happens when micelles are highly ionized. This may be due to the high solubility and low hydrophobicity of the counterion, and its hydrolysis that produces hydrogen ions.

The cmc and Kraft temperature (T_K) are also detected by means of sound velocity studies (not shown), as $\text{cmc} = 1.42 \times 10^{-4}$ mol/L at $T_K = 24$ °C.

The critical concentrations are shown in Table 1 in SM. From a statistical point of view, the concentrations found at different temperatures do not differ significantly, so that the average can be taken as $\text{cmc} = (1.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ mol/L and $\text{cmc}_2 = (5.5 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ mol/L. There is a difference between the behavior of HTA2FB aggregation and that of the tetradecyltrimethylammonium 2-fluorobenzoate (TTA2FB). This latter surfactant did not show the sphere-to-rod transition [33]. The origin of this different behavior is probably due to a reduction of the packing parameter of HTA2FB compared with that of TTA2FB, caused by an increase in the chain length of the cationic ion ($l_{c,t}$).

4.2.2. Hexadecyltrimethylammonium *m*-fluorobenzoate (HTA3FB)

In the case of HTA3FB, three critical concentrations are detected, as shown in Fig. 3 in SM. The slight initial solubilization is associated with the formation of pre-micelles, possibly dimers [41]. The HTA3FB micelles are strongly ionized in the cmc, similarly to the HTA2FB micelles. This can be deduced from the $\Delta\kappa$ versus concentration data (not shown). In contrast to the case of HTA2FB, the σ vs. $\log C$ data also indicate a second transition cmc_2 as a slight inflection point, followed by a decreasing surface tension (see Fig. 4 in SM). The cmc and T_K ($=24$ °C) are also detected by sound velocity measurements, and it is indicated in Table 1 in SM. A structural change of the micelles at 25 and 36 °C can be also observed in Fig. 4 in SM. As it can be seen in Fig. 5 of the SM, this transition is associated to an increase in the viscosity, which is related to the formation of non-spherical micelles. The critical concentrations are statistically independent from the temperature between 30 and 40 °C as seen in Table 1 in SM. Consequently, the average values are a concentration of pre-micelle formation: $(2.38 \pm 0.03) \times 10^{-5}$ mol/L, $\text{cmc}_1 = (1.7 \pm 0.4) \times 10^{-4}$ mol/L, and $\text{cmc}_2 = (2.12 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ mol/L.

4.2.3. Hexadecyltrimethylammonium *p*-fluorobenzoate (HTA4FB)

This compound shows the most complicated behavior. There are four transitions, *a*, *b*, *c*, and *d*. All of them are detected by surface tension measurements (Fig. 2), while their detection by conductivity measurements depends on the procedure used to analyze the data. The representation $\Delta\kappa$ vs. C only detected the transition *a* (not shown), whereas the representation κ vs. C (not shown) shows *b* and *d*, and the differential conductivity κ/C vs. C (Fig. 3) shows the four transitions. The graphic chart of sound velocity ($(U-U^0)/U$ where U^0 and U are the sound speed in the solvent and in the solution, respectively) vs. C also allows the detection of transitions *a* and *d*. T_K ($=21$ °C) is determined in the graphic chart of $(U-U^0)/U$ vs. T , where structural changes can also be observed at 26 and 32 °C. Concentrations are summarized in Table 1 in SM.

Transition *a* corresponds to the cmc and transition *b* is due to a structural change occurring in the micelle that produces desorption (i.e., micelles appear to be energetically more favorable than the monolayer at the air/solution interface), usually happening when non-spherical micelles are formed, as it can be also deduced from the viscosity increase (Fig. 5 in SM). This is the second critical micellar concentration cmc_2 . In point *c* the system reaches the

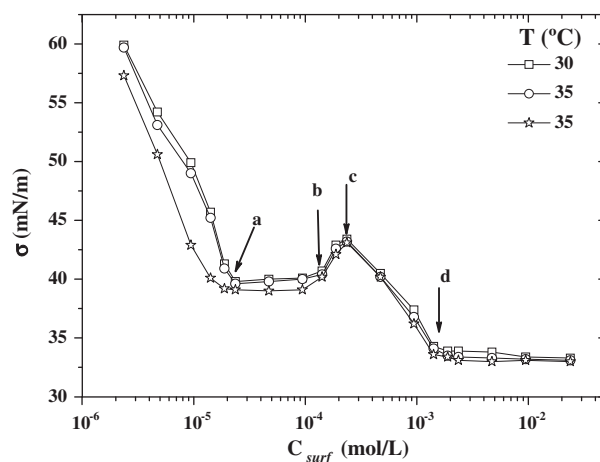


Fig. 2. Surface tension vs. concentration plot for HTA3FB at different temperatures. The four transitions (a–d) are indicated.

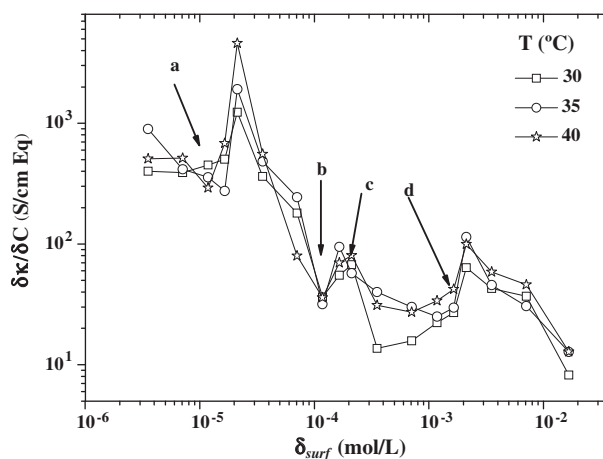
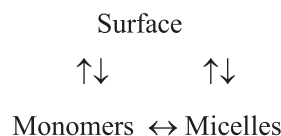


Fig. 3. Differential conductivity of HTA4FB aqueous solutions at different temperatures, showing the four transitions.

equilibrium, subsequently producing an increasing in the adsorption and stabilization in point *d*.

The surface tension vs. $\ln a$ derivative ($d\sigma/d \ln a$) depends on the surface excess $\Gamma = (C_s - C_{\text{bulk}})\delta$, where δ is the width of the monolayer, which is supposed to be a constant; C_s is the concentration of the adsorbable material at the surface and C_{bulk} the concentration in the bulk. The adsorbable species are unmicellized ions since the micelles remain far from the air/solution interface [42]. In zone *a–b*, this means that $\Gamma = 0$, i.e., that $C_s = C_{\text{unmic,bulk}}$, which means that the added surfactant forms micelles. This does not mean that $C_{\text{unmic,bulk}}$ is constant, it can increase or decrease, whenever that C_s changes in the same form. In part *b–c*, $C_s < C_{\text{unmic,bulk}}$; this may happen if C_s decreases and $C_{\text{mon,bulk}}$ remains constant, or if both decrease but C_s decreases faster than $C_{\text{mon,bulk}}$. This usually happens, if the equilibrium that exists when micelles are formed:



is moving toward the micelles. This occurs when micelles become more compact and the water/hydrocarbon interface is reduced, typically when micelles are no longer spherical [43]. Since the water/hydrocarbon contact of the molecules of the adsorbed

monolayer in the air/solution interface remains constant (approximately 30–40% of the chain length [44]), micelles capture surfactant molecules of the surface. If this happens in a larger proportion than in bulk, then $\Gamma < 0$ and $d\sigma/d \ln a > 0$. Probably a new balance has been achieved in point *d*, where the surface and the bulk have the same monomer concentration, and the whole of the added surfactant goes to the micelles. As it can be deduced from Fig. 3, as well as from the graphic of $\Delta\kappa$ vs. *C*, (not shown), micelles formed in the CMC are very conductive, i.e., they are strongly ionized, but this ionization decreases in the cmc_2 due to the capture of counterions, which is another indicator of a structural change to more compact micelles.

Consequently, in point *b* HTA^+ ions as well as counterions are withdrawn from the superficial monolayer, modifying the structure and size of the spherical micelles, which are transformed into non-spherical micelles in the proximity of point *d*. On the other hand, in the first steps of aggregation, these non-spherical micelles are quite conductive as can be seen from the increase of κ taking place in point *d*.

The viscosity curves of the solutions HTA4FB (Fig. 5 in SM) indicate two changes, one at a very low concentration and another at the cmc ; however, the sharp change corresponding to cmc_2 is not observed. This implies that the structural change probably does not involve the formation of very elongated cylindrical (rod-like) micelles but ellipsoidal micelles with a hydrodynamic behavior that is not very different from the behavior of spheres, when the quotient between the major and minor radius of the ellipsoid is less than 2 [45], possibly due to a greater inclusion of counterions. The other two surfactants show a similar behavior but are not shown. All concentrations are indicated in Table 1 in SM.

Since the critical concentrations showed no difference in the temperature interval studied, the average values calculated with the unbiased least variance linear estimation method have been included [35]. The values are: $\text{cmc}_1 = (2.0 \pm 0.3) \times 10^{-5}$ mol/L; $\text{cmc}_2 = (1.07 \pm 0.03) \times 10^{-4}$ mol/L; point *c*: $(2.24 \pm 0.17) \times 10^{-4}$ mol/L, point *d*: $(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ mol/L.

The relation between the solubility of the counterion and the critical concentrations cmc_1 and cmc_2 of their salts with hexadecyltrimethylammonium show that the least soluble counterion (p-fluorobenzoate) corresponds to the minor critical concentrations of the corresponding amphiphilic salt.

Similar to the three TTA4FB aqueous systems [33], the HTA3FB and HTA4FB have similar cmc values, which are about one order of magnitude smaller than that of the HTA2FB. Similarly for all the surfactants the cmc_2 value is about one order of magnitude higher than the cmc . However, HTA2FB shows a cmc_2 value, this is a difference from the behavior of TTA2FB, which forms spherical micelles in all the concentration range studied [33]. The reason of this difference may be the increase in $l_{c,t}$ from TTA^+ to HTA^+ ions, which in turn reduces the packing parameter *P* and favors the formation of rod-like micelles.

4.3. Area per adsorbed molecule in the air/solution interface

Table 2 shows the area per adsorbed molecule at the air/solution interface and near the CMC. The area increases in the order ortho < meta < para. The area of HTA2FB and HTA3FB increases when temperature is raised, as expected due to simple thermal expansion. However, the opposite happens with HTA4FB, which may indicate a very pronounced dehydration effect or the inclusion of the counterion in the monolayer between the headgroups of the surface-active ion. The possibility of larger dehydration in the para compound has been confirmed by the computational simulation (see below). The area per molecule for trimethylammonium compounds is of this order (tetradecyltrimethylammonium bromide,

Table 2

The area per adsorbed molecule of hexadecyltrimethylammonium fluorobenzoates as a function of the fluorine position and temperature.

Counterion	<i>T</i> (°C)	a^s (Å ² /molecule)
2FB [−]	30	56.7
	35	62.6
	40	66.2
3FB [−]	30	72.7
	35	73.1
	40	73.8
4FB [−]	30	99.1
	35	98.8
	40	79.9

Table 3

The efficiency in the reduction of surface tension of the surfactants as a function of temperature and of the position of fluorine in the counterion.

$pC_{\pi=20}$	<i>T</i> (°C)		
	30	35	40
2	4.92	4.34	4.35
3	5.36	4.54	4.56
4	6.27	5.13	5.29

TTAB at 30 °C: $a^s = 61 \text{ \AA}^2$, [46], hexadecyltrimethylammonium chloride, HTAC at 25 °C, $a^s = 49 \text{ \AA}^2$, [47]).

The greater value of a^s for the studied salts may be due to the inclusion of the counterions, which are surface-active (the diluted solutions generally show a surface tension at least 27 mN/m below than that of pure water). This may explain why the salt with the least soluble counterion has the greatest value of a^s , because this counterion is included in the monolayer in a larger amount than the other isomers. The value of a^s has been considered as the sum of the contributions of the adsorbed counterion and of the surface-active ion:

$$a^s = a_{\text{Ci}}^s X_{\text{Ci}}^s + a_{\text{CTA}}^s X_{\text{HTA}}^s \quad (4)$$

where a_{Ci}^s and a_{HTA}^s are the areas per adsorbed molecule of the counterions ($171 \pm 13 \text{ \AA}^2$) and the ions HTA^+ (for HTAB it was considered to be 49 \AA^2 [47]), X_{Ci}^s and X_{HTA}^s are the molar fractions of both components (without considering the water) in the air/solution interface. According to this relation, the composition at 30 °C of the interfaces is HTA2FB: $X_{\text{Ci}}^s = 0.063 \pm 0.005$; CTA3FB: $X_{\text{Ci}}^s = 0.19 \pm 0.02$; CTA4FB: $X_{\text{Ci}}^s = 0.41 \pm 0.03$, showing that X_{Ci}^s increases when the solubility of the counterion decreases (and consequently increasing hydrophobicity).

4.4. Surface-active efficiency of the surfactants

One way to measure the efficiency in the reduction of surface tension of the surfactants is to measure $pC_{\pi=20}$, i.e., the concentration where the surface pressure $\pi = 20$ mN/m, which is shown in Table 3. The higher $pC_{\pi=20}$, the more surface-active (i.e., the more hydrophobic) is the surfactant. As it can be seen, the relation of hydrophobicity is para > meta > ortho. Besides $pC_{\pi=20}$ is reduced with an increase in temperature, but at 35 °C this dependence is very small.

5. The application of the mixed micelle theory

The aggregates of the three compounds were analyzed as mixed micelles with the Rubingh model. The aggregates were considered to be formed with hexadecyl-trimethylammonium bromide (HTAB or CTAB) with $\text{cmc} = 0.0009$ mol/L and the different acids, all with a

proportion of HTA⁺ in the total mixture of surfactants $\alpha_{\text{HTA}^+} = 0.5$. Since the model is based on the micellization considered as a separation of phases, the exact nature of the aggregates of the counterions is not important. For HTA2FB and HTA3FB micelles are slightly richer in HTA⁺ ions than the overall surfactant mixture (the molar fraction of HTA⁺ in the micelle are $X_{\text{HTA}^+} = 0.517$ and 0.515 , respectively), while for HTA4FB micelles there is an excess of the hydrotrope: $X_{\text{HTA}^+} = 0.413$. The interaction parameter β is negative indicating an attractive interaction. It is almost the same for HTA2FB and HTA3FB (-6.94 and -6.90 $k_B T$, respectively) and similar to that of other cationic mixtures (see SM material), but for HTA4FB it is -10.6 $k_B T$, indicating a much stronger interaction. Since it may be presumed that the electrostatic interaction contribution to the interaction parameter (β_{elec} , see SM) is approximately the same for all the isomers, the difference between β for the o- and m-isomers and that of the p-fluorobenzoate (~ -3.7 $k_B T$) may be attributed to an extra stabilization in the hydrophobic core of the micelles (i.e., an extra β_{core} contribution).

6. Computer simulation

The radial distribution function (RDF) or pair correlation function, $g(r)$, is a useful way to describe the molecular distribution of a system, particularly of liquids, in trajectories obtained from molecular dynamics (MD) simulations. The RDF gives the probability of finding a particle in the distance r from another particle. The association of the three fluorobenzoate isomers with water molecules can be analyzed by discussing the RDF of the fluorine-water oxygen atoms, $g_{\text{F-O}}(r)$ (Fig. 4). Using the equation $4\pi r^2 \rho g(r) \delta r$, we can calculate the particles in the spherical shell of volume $4\pi r^2 \rho \delta r$. Fig. 4 shows water molecules around the fluorobenzoate acid molecules as a function of distance and fluorine position and the integral of the RDF in the inset. As it can be seen, the first hydration layer around the 2FBA molecule is farther than in the other two isomers. The water content in the first hydration layer (between ~ 3 and ~ 3.5 Å) is similar for 4FBA and 3FBA, and lower around 2FBA, and these water molecules are more distant from the F atom in this acid molecule.

The distribution of hydration around the isomers 3FBA and 4FBA is similar, which may explain that the cmc_1 and cmc_2 of both HTA3FB and HTA4FB are nearly the same. The hydrophobic effect [43,48] explains the low water solubility and the tendency to aggregate of non-polar molecules in water by the formation of highly structured hydrogen-bonded structures of water around these molecules. These structures have low entropy and the expulsion of the non-polar molecules will increase the entropy of the

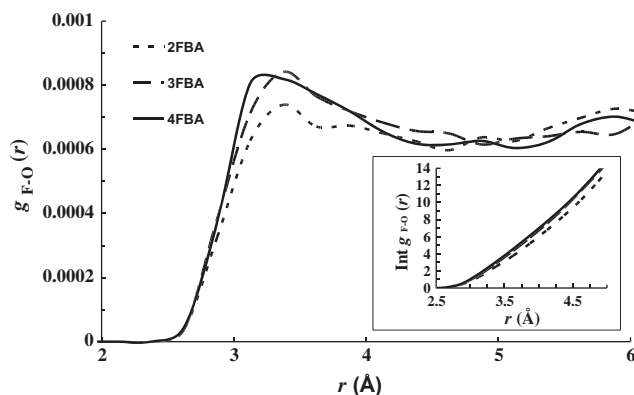


Fig. 4. Distribution of water molecules around the fluorobenzoate acid molecules as a function of distance and fluorine position. Inset: the number of water molecules in the spherical shell.

system by reduction of the order of the water molecules appertaining to the hydrophobic hydration shell. Thus, micellization is an entropy-driven process as verified with different surfactants systems [49–51]. Then, the more tightly hydrated 4FBA is the more hydrophobic isomer, and the less hydrated 2FBA the less hydrophobic acid, as revealed by the order in solubility and cac (Table 1). This is also reflected in the influence of counterions on the properties of HTA-FB surfactants: the order is followed in the tendency to migrate to the air/solution interface, as revealed by the $\text{pC}_{\pi=20}$ values (Table 3) and the a^s values, as explained above.

Though micellization is an entropy-driven process, thermodynamics is not the only fact to be taken into account to explain its characteristics [33,52]. Frequently, steric effects must be considered. In the HTA-FB systems, the low cmc_1 value of HTA4FB may be caused by the increased hydrophobic effect, but a steric contribution of the counterion structure may cooperate. The fluorine atom and the aryl ring of 3FBA and 4FBA can be included in the HTA⁺ tails palisade, as suggested by Vermathen et al. [33], reducing the hydrocarbon/water interface at the micelle surface. Both aryl ring and fluorine atom will be in a predominantly non-polar medium [33]. In case of HTA2FB, probably the fluorine atom remained close to the surface giving a less compact Stern layer by intercalation between the opposite charged headgroups [34]. This reduces the electrostatic attraction between trimethylammonium and carboxylate groups and augments the hydrocarbon/water contact at the micelle surface. The differences in cmc_2 values may arise in the same steric hindrances, because the area per micellized surfactant in rod-like micelles is smaller than in spherical ones.

In summary, the computational simulation of the fluorobenzoic acids hydration gives an explanation of the different behavior of both the pure hydrotropes and their hexadecyltrimethylammonium salts in water.

7. Conclusions

- The HTAFB compounds show a normal micellization behavior. The micelles undergo a slight structural change at high concentrations. Initially, micelles are strongly ionized, as indicated by the increase of their conductivity above that of cmc . By increasing the concentration, micelles capture counterions and their conductivity is reduced. The cmc does not seem to be notably affected by the temperature in the studied interval. The counterions are also surface-active, with their own critical aggregation concentration, so that the systems can be considered similar to a 1:1 cationic mixture and have a β value typical of this kind of surfactant mixtures.
- Of the three counterions, the 2FBA acid is the most soluble and the least surface-active, thus the micelles with HTA⁺ are typical micelles. This is consistent with the fact that HTA2FB is the least hydrophobic of the three surfactants studied (it has the lowest value of $\text{pC}_{\pi=20}$). The area per adsorbed molecule of HTA2FB at the air/solution interface is only slightly greater than that of other alkyltrimethylammonium soluble surfactants and it has a low proportion of counterions incorporated in the interface ($X_{\text{Ci}}^s = 0.063 \pm 0.005$). The aqueous HTA2FB system shows rod-like micelles formation which differs from the behavior of the TTA2FB surfactant [33]. This is probably due to the reduction of the packing parameter by the increase in the chain length of the cationic surfactant.
- The HTA3FB area per adsorbed molecule at the air/solution interface is slightly larger, as is its surface activity ($\text{pC}_{\pi=20}$), reflecting the greater hydrophobicity and minor solubility of the counterion, resulting in a larger proportion of counterions in the surface ($X_{\text{Ci}}^s = 0.19 \pm 0.02$).

- HTA4FB has higher d^s , higher $pC_{\pi=20}$, and a less conventional behavior of the surface tension dependency with the concentration. The counterion has a critical aggregation concentration much smaller than that of the other isomers, which can induce the formation of mixed micelles. Since the value of the interaction parameter β is $\sim -3.7 k_B T$ higher than those of the other isomers, it is reasonable to suppose that the additional stabilization is due to an increase in the micelle core interaction component, β_{core} . This difference in the HTA4FB may arise from the possibility of accommodating the fluorine atom in the hydrocarbon micelle core far from water, giving a more compact micelle structure. However, in the HTA2FB compound the packing is less effective, as suggested by the properties of the monolayer at the air-solution interface. The packing of HTA3FB is similar, but slightly less compact than in the HTA4FB surfactant, as reflected by a slightly higher cmc value. This is consistent with the findings of Vermathen et al. [33], based on NMR on TTA4FB micelles, which indicated that the fluorine atom of the meta- and para-isomers are more immersed in the micelle palisade than that of the ortho-fluorobenzoate, as it can be seen in Fig. 7 of the work of Vermathen et al. [33]. The computational simulations indicate that the hydration of 4FBA and 3FBA is tighter than that of ortho isomer, thus producing a more favorable entropy of micellization which is revealed by a lower cac, greater insolubility, and higher $pC_{\pi=20}$ value. Moreover, the inclusion of the p-fluorobenzoate hydrocarbon group will produce a better arrangement between the HTA⁺ tails and lower hydrocarbon/water contact at the micelle surface.
- Results of this work suggest that the difference in behavior is a combination of difference in entropy of the counterion micellization, and in the steric effects of the inclusion of the counterions in the micelle palisade. The isomers that liberate more water molecules on micellization and with better and tighter inclusion in the micelle palisade reducing the extension of the micelle hydrocarbon–water contact will produce the more stable micelles, with lower cmc and greater possibility of forming rod-like micelles. These conditions may be used to facilitate the design different kinds of micelles reducing the trial-and-error approach used nowadays. However, the particular effect of the change in the position of the substituent on the micellization of this kind of surfactants is caused by a number of factors in addition to those above mentioned [34]. Vermathen et al. [33] found differences in the orientation of the different fluorobenzoates in the mixed micelles, and the propensity to adopt a planar conformation (i.e., with the carboxylate group in the plane of the aromatic ring) by the fluorobenzoate [52]. In this case, the 3FB and 4FB ions allow the rotation of the $-COO^-$ group to adopt a planar conformation, which favors the hydrophobic interaction between the cationic surfactant methylene groups and the aromatic ring of the anion, thus facilitating the formation of more compact micelles. The fluorine atom of 2FB produces a higher barrier for the rotation of the $-COO^-$ group which hinders the adoption of a planar conformation and reduces the hydrophobic interaction between the components of the micelles.
- As described in the Introduction section, a large variety of substituted benzoates show the same behavior when used as counterions, depending on the position of the groups in the aromatic ring [13–22,27,33,53–63]. The above analysis may be applied to these counterions to explain the properties of these systems.

Acknowledgments

Some of us (MAF and EPS) are researchers of the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) of

Argentina. GL-G acknowledges the scholarship from the CONACYT. This work was partially supported by a grant of the Universidad Nacional del Sur and by a project of the National Council of Science and Technology of México (CONACYT Grant No. 25463). MAF and EPS gratefully acknowledge to AMBER 10, University of California, San Francisco, for kindly authorizing the free use of the program.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jcis.2011.12.048.

References

- N. Israelachvili, D.J. Mitchel, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (72) (1976) 1525.
- R. Zana, in: D.N. Rubingh, P.M. Holland (Eds.), *Cationic Surfactants. Physical Chemistry, Surfactant Science Series*, vol. 37, Decker, New York, 1991.
- T. Shikata, H. Hirata, K. Kotaka, *Langmuir* 4 (1988) 354.
- T. Shikata, H. Hirata, K. Kotaka, *Langmuir* 5 (1989) 398.
- W. Brown, K. Johansson, M. Almgren, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5888.
- H. Rehage, H. Hoffmann, *Mol. Phys.* 74 (1991) 933.
- P.A. Hassan, S.R. Raghavan, E.W. Kaler, *Langmuir* 18 (2002) 2543.
- P.A. Hassan, J.V. Yakhmi, *Langmuir* 16 (2000) 7187.
- R. Abdel-Rahem, M. Grzdzinski, H. Hoffmann, *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 570.
- Y.P. Koparkar, V.G. Gaikar, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 800.
- J.W. Lee, S.C. Lee, G. Acharya, C.J. Chang, K. Park, *Pharm. Res.* 20 (2003) 1022.
- C. Neuberg, *Biochem. Z.* 76 (1916) 107.
- C. Neuberg, *J. Chem. Soc.* 110 (1916) 555.
- R.M. Iyer, U.R.K. Rao, C. Manohar, B.S. Valaulikar, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3286.
- B.C. Smith, L.C. Chou, J.L. Zakin, *J. Rheol.* 38 (1994) 73.
- B. Lu, X. Li, L.E. Scriven, H.T. Davis, Y. Talmon, J.L. Zakin, *Langmuir* 14 (1998) 8.
- L.J. Magid, Z. Han, G.G. Warr, M.A. Cassidy, P.D. Butler, W.A. Hamilton, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7919.
- P.J. Kreke, L.J. Magid, J.C. Gee, *Langmuir* 12 (1996) 699.
- M. Carver, T.L. Smith, J.C. Gee, A. Delichere, E. Caponetti, L.J. Magid, *Langmuir* 12 (1996) 691.
- K. Bijma, J.B.F.N. Engberts, *Langmuir* 13 (1997) 4843.
- K. Bijma, M.J. Blandamer, J.B.F.N. Engberts, *Langmuir* 14 (1998) 79.
- R.T. Buwalda, M.C.A. Stuart, J.B.F.N. Engberts, *Langmuir* 16 (2000) 6780.
- S. Gravsholt, *J. Colloid Interface Sci.* 57 (1976) 575.
- D. Ohlendorf, W. Interthal, H. Hoffmann, *Rheol. Acta* 25 (1986) 468.
- T. Imae, T. Kohsaka, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 10030.
- L.J. Magid, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4064.
- S.J. Bachofer, U. Simonis, T.A. Nowicki, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 480.
- U. Olsson, O. Söderman, P. Guering, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5223.
- A.L. Underwood, E.W. Anacker, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2390.
- A.L. Underwood, E.W. Anacker, *J. Colloid Interface Sci.* 106 (1985) 86.
- U.R.K. Rao, C. Manohar, B.S. Valaulikar, R.M. Iyer, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3286.
- C. Manohar, U.R.K. Rao, B.S. Valaulikar, R.M. Iyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 379.
- N. Vlachy, M. Drechsler, J.M. Verbavatz, D. Touraud, W. Kunz, *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 542.
- M. Vermathen, P. Stiles, S.J. Bachofer, U. Simonis, *Langmuir* 18 (2002) 1030.
- D.A. Case, T.A. Darden, I.T.E. Cheatham, C.L. Simmerling, J. Wang, R.E. Duke, R. Luo, K.M. Merz, D.A. Pearlman, M. Crowley, R.C. Walker, W. Zhang, B. Wang, S. Hayik, A. Roitberg, G. Seabra, K.F. Wong, F. Paesani, X. Wu, S. Brozell, V. Tsui, H. Gohlke, L. Yang, C. Tan, J. Mongan, V. Hornak, G. Cui, P. Beroza, D.H. Mathew, C. Schafmeister, W.S. Ross, P.A. Kollman, AMBER 10, University of California, San Francisco, CA, 2006.
- J. Mandel, *Statistical Analysis of Experimental Data*, Interscience, New York, 1964.
- P.C. Schulz, R.M. Minardi, M.E. Gschaidner de Ferreira, B. Vuano, *Colloid Polym. Sci.* 276 (1998) 52.
- C.W. Davies, *Ion Association*, Butterworths, London, 1962, p. 41.
- E. Kissa, *Fluorinated Surfactants and Repellents Surfactant Science Series*, second ed., Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, 2001, pp. 88–89.
- G.M. Gusler, T.E. Browne, Y. Cohen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2727.
- K. Kamegawa, K. Nishikubo, M. Kodama, Y. Adachi, H. Yoshida, *Colloids Surf. A* 234 (2005) 31.
- P.C. Schulz, M.A. Morini, R.M. Minardi, J.E. Puig, *Colloid Polym. Sci.* 273 (1995) 959.
- D.J. Shaw, *Introduction to Surface and Colloid Chemistry*, Ed. Alhambra, Madrid, 1970 (in Spanish).
- C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, first ed., Wiley, New York, 1973.
- J.R. Lu, E.A. Simister, R.K. Thomas, J. Penfold, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6024.
- P.J. Missel, N.A. Mazer, G.B. Benedek, M.C. Carey, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1264.
- M.J. Rosen, K.L. en Mittal, *Solution Chemistry of Surfactants*, Plenum Press, New York, 1979, p. 45.
- M.J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.* 56–2 (1976) 320.

- [48] G. Hummer, S. Garde, A.E. García, L.R. Pratt, *Chem. Phys.* 258 (2000) 349.
- [49] L. Grossmaire, M. Chorro, C. Chorro, S. Partyka, R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.* 246 (2002) 175.
- [50] S.K. Metha, K.K. Bhasin, R. Chauhan, S. Dham, *Colloids Surf. A* 255 (2005) 153.
- [51] K. Matsuoka, Y. Moroi, M. Saito, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 13006.
- [52] A.R. Rakitin, G.R. Pack, *Langmuir* 21 (2005) 837.
- [53] T.K. Hodgdon, E.W. Kaler, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 12 (2007) 121.
- [54] J. Alfaro, G. Landázuri, A. González-Álvarez, E.R. Macías, V.V.A. Fernandez, P.C. Schulz, J.L. Rodríguez, J.F.A. Soltero, *J. Colloid Interface Sci.* 351 (2010) 171.
- [55] J.F.A. Soltero, J.E. Puig, O. Manero, P.C. Schulz, *Langmuir* 11 (1995) 3337.
- [56] J.F.A. Soltero, J.E. Puig, O. Manero, *Langmuir* 12 (1996) 2654.
- [57] J.F.A. Soltero, J.E. Puig, F. Bautista, O. Manero, *Langmuir* 15 (1999) 1604.
- [58] P.A. Hassan, B.S. Valaulikar, C. Manohar, F. Kern, L. Bourdieu, S.J. Candau, *Langmuir* 12 (1996) 4350.
- [59] J.F.A. Soltero, J.G. Alvarez, V.V.A. Fernandez, N. Tepale, F. Bautista, E.R. Macías, J.H. Pérez-López, P.C. Schulz, O. Manero, C. Solans, J.E. Puig, *J. Colloid Interface Sci.* 312 (2007) 130.
- [60] R.A. Salkar, P.A. Hassan, S.D. Samant, B.S. Valaulikar, V.V. Kumar, F. Kern, S.J. Candau, C.J. Manohar, *Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996) 1223.
- [61] I. Johnson, G.J. Olofsson, *Colloid Interface Sci.* 106 (1985) 222.
- [62] S.J. Bachofer, U. Simonis, *Langmuir* 12 (1996) 1744.
- [63] S.J. Bachofer, U. Simonis, T.A.J. Nowicki, *Phys. Chem.* 95 (1991) 480.



On the shear thickening behavior of micellar aqueous solutions of cetyltrimethylammonium fluorobenzoates: Effect of the fluor position



G. Landázuri^{a,f}, E.R. Macías^a, V.V.A. Fernandez^b, J.I. Escalante^c, L.A. Pérez-Carrillo^a, J.G. Álvarez^d, P.C. Schulz^e, Y. Rharbi^f, J.E. Puig^a, J.F.A. Soltero^{a,f,*}

^a Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán #1451, Guadalajara, Jalisco 44430, Mexico

^b Departamento de Ciencias Tecnológicas, Universidad de Guadalajara, Av. Universidad #1115, Ocotlán, Jalisco, Mexico

^c Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán #1451, Guadalajara, Jalisco 44430, Mexico

^d División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Km 1 Carretera Cunduacán-Jalpa, Colonia Esmeralda, Cunduacán, Tabasco C.P. 86040, Mexico

^e Departamento de Química e INQUISUR, Universidad Nacional del Sur y CONICET, Bahía Blanca, Argentina

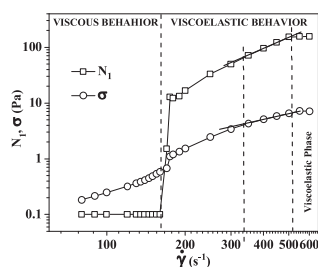
^f Laboratoire de Rhéologie et procédés, UJF/INPG/CNRS, UMR 5520, B.P. 53, F-38041 Grenoble Cedex 9, France

HIGHLIGHTS

- The rheological properties of aqueous diluted solutions of CTAnFB were studied.
- The counterion position was tested as a function of concentration and temperature.
- The shear thickening behavior is strongly affected by the counterion position.
- Only the aqueous solutions of CTA3FB and CTA4FB exhibit shear thickening behavior.
- The counterions studied here follow a Hofmeister-like sequence.

GRAPHICAL ABSTRACT

After a critical shear, a viscoelastic phase is formed due to structure induction by shear (SIS).



ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2013

Received in revised form 26 May 2013

Accepted 27 May 2013

Available online xxx

Keywords:

Cetyltrimethylammonium fluorobenzoates

Shear thickening

Hydrotrope

Hofmeister anion series

Wormlike micelles

Viscoelastic phase

ABSTRACT

The shear thickening behavior of micellar solutions made with homologous cetyltrimethylammonium (CTA) fluorobenzoate (FB) surfactants, in which the fluor is located in the 2-(CTA2FB), 3-(CTA3FB) or 4-position (CTA4FB) of the counterion aromatic ring, is studied here. In the temperature and range studied, the aqueous solutions made with CTA2FB do not exhibit shear thickening because 2FB is more kosmotropic than the 3FB and 4FB counterions, and larger shear rates than the ones covered here are needed to observed shear thickening in the CTA2FB system. CTA3FB and CTA4FB aqueous solutions undergo the shear thickening transition due to the formation of shear induced structures (SIS) in the shear range studied. The shear thickening transition in CTA3FB micellar solutions is stronger and appears at lower shear rates than that detected in CTA4FB ones; in addition, the intensity of shear thickening in both systems augments as the parallel-plates gap is increased. These discrepancies detected between the three surfactants studied are related to the differences among the counterion hydrophobicity i.e., $3FB^- > 4FB^- > 2FB^-$. Moreover, the penetration of the counterions into the core and charge neutralization of the surface of the surfactant aggregates induces micellar growth according to the Hofmeister-like anion series.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author at: Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán #1451, Guadalajara, Jalisco 44430, Mexico. Tel.: +52 33 13 78 59 00x27590; fax: +52 33 13 78 59 00x27536.

E-mail address: jfasm@hotmail.com (J.F.A. Soltero).

1. Introduction

Hydrotropes are organic molecules that have an amphiphilic structure and the ability to increase the solubility in water of scarcely soluble organic molecules up to several orders of magnitude [1,2]. Hydrotropes cannot form organized self-associated structures, such as micelles, because their hydrophobicity is lower than that of surfactants; however, they decrease substantially the *critical micellar concentration* (*cmc*) and induce the transition from spherical to rod micelles (*cmc*₂) as well as wormlike micelles formation at lower surfactant concentrations. This ability typically increases when the hydrotrope molecules have aromatic structures [3–15]. For instance, the addition of hydrotrope salts such as 2-hydroxybenzoate to cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) solutions induces the formation of wormlike micelles at very low concentration whereas the addition of 3- and 4-hydroxybenzoate counterions does not. In contrast, the addition of 4- and 3-chlorobenzoate counterions to CTAB solutions produce the formation of rodlike micelles at concentrations slightly larger than the onset of the *cmc*, whereas micelles remain roughly spherical with 2-chlorobenzoate, even at high surfactant concentrations [16–19].

These results indicate that the nature of both counterion and surfactant tail affect micelle size and shape. In the case of the counterion, the preferred localization and orientation within or at the micellar interface are determined by its substitution pattern and the nature of its substituent [12,13,17–19], its size [12], its hydrophobicity [5,12,20], and its degree of hydration [13]. In fact, the aggregate growth is influenced by the localization and orientation of the substituent in aromatic counterions [17–19,21]. Furthermore, changes in surfactant concentration [18,19], headgroup area [11,21], charge density [17] and/or electrostatic interactions among the headgroups [4,21–24] also affect micelle morphology. Moreover, Berlot et al. [25] reported that there is a specificity following the Hofmeister series for various monovalent counterions. Such hydrophobic counterions bind very strongly and induce the formation of very long cylindrical micelles.

Vermathen et al. [15] studied the factors that promote micellar growth and induce the sphere-to-rod transition in three micellar aqueous systems formed by tetradecyltrimethylammonium (TTA⁺) as cation and 2-, 3-, or 4-fluorobenzoate as counterion. They reported that the principal factor that promotes the sphere-to-rod transition is the reduction of the headgroup repulsion among the counterions at the micellar surface and found that the 3- and 4-fluorobenzoate are more effective to induce this transition due to their correct hydrophobic-hydrophilic balance (HLB) to insert themselves among the TTA⁺ headgroups, forming tight ions pairs. However, these authors did not study the rheological behavior of these surfactant systems.

To understand the complex rheological behavior of micellar solutions, it is convenient to distinguish three surfactant concentration regimes: dilute, semi-dilute and concentrated. The dilute regime ends at the *overlapping or entanglement concentration* (*c*^{*}), and the semi-dilute concentration range covers from *c*^{*} up to the concentration where the entanglement network presents a mesh size larger than the persistent length [26]. At concentrations above the *cmc*₂ but below *c*^{*}, in start-up experiments at a constant shear rate above a critical shear rate, $\dot{\gamma}_c$ (or stress, σ_c) and after an induction time, *t*_{ind}, the viscosity increases up to a steady value, which is reached after a saturation time (*t*_{sat}) [26,27]. Both the induction and the saturation times may range from seconds to several minutes and become shorter as the shear rate departs from $\dot{\gamma}_c$ with a power law dependence, *t*_{ind} $\dot{\gamma}^{-m}$ [27].

The shear thickening phenomena observed in rodlike micellar solutions is caused by shear-induced structures (SIS), the morphology of which is still in debate, inasmuch as rod micelles orientation

to form wormlike micelles, strings of micellar beads or gel formation has been proposed [27].

In this work the effect of the organic hydrotropic counterions, 2-fluorobenzoate (2FB, *ortho*), 3-fluorobenzoate (3FB⁻, *meta*) or 4-fluorobenzoate (4FB⁻, *para*), on the shear thickening behavior of rod-like micellar aqueous solutions of cetyltrimethylammonium (CTA⁺) surfactants is studied. The steady and transient nonlinear rheological behaviors as a function of concentration and temperature are reported. These results are compared with those of surfactants with similar organic counterions such as 4-methylbenzenesulfonate (CTAT) and 4-vinylbenzoate (CTAVB), previously published [28–30].

2. Experimental

Cetyltrimethylammonium hydroxide (10 wt.% CTAOH solution in water), 2-fluorobenzoic acid (2FBH), 3-fluorobenzoic acid (3FBH) and 4-fluorobenzoic acid (4FBH), with purities of 99 wt.%, were all purchased from Fluka-Aldrich, and used as received. Cetyltrimethylammonium 2-fluorobenzoate (CTA2FB), 3-fluorobenzoate (CTA3FB) and 4-fluorobenzoate (CTA4FB) were synthesized at 10 °C by neutralization of a 1 wt.% CTAOH aqueous solution with a concentrated solution of 2FBH, 3FBH and 4FBH, respectively, in acetone (analytical grade from Fermont). Each surfactant was precipitated by adding absolute ethanol (Aldrich) to the solution and dried with phosphorus pentoxide for a week. The structure of these surfactants was confirmed by NMR spectroscopy (Advance DMX500 Bruker spectrometer).

Kraft temperatures were obtained in a TA Instruments Q2000 differential scanning calorimeter (DSC) calibrated with indium, water and n-octane standards. All scans were done with heating and cooling rates of 1.0 °C/min. Aluminum pans for volatile samples (TA Instruments) were employed to minimize water loss by evaporation. Samples in the sealed pans were weighted before and after each test. Results from samples that lost weight were discarded.

For rheological measurements, samples were prepared by weighing appropriate amounts of CTA2FB, CTA3FB or CTA4FB and water in glass vials; for these measurements, samples in a range of 0.1–10 wt.% were prepared, placed in a water bath at 60 °C for a week where they were frequently shaken, and allowed to reach equilibrium at the temperature of analysis or measurement. All samples were centrifuged to remove suspended air bubbles before being tested. Steady and transitory rheological measurements were carried out in a strain-controlled ARES22 and a stress-controlled ARG2 rheometers from TA Instruments with parallel plate geometry of 60-mm in diameter. To obtain the optimum gap for measuring the shear thickening behavior, shear rate sweeps at different gaps for 1.5 wt.% CTA3FB solutions were performed (see SM1 in supporting material). Results indicated that for gaps smaller than 0.1 mm, shear thickening was not detected. At larger gaps, shear thickening behavior appeared and the thickening intensity augmented as the gap increased (see SM1 in supporting material). Wunderlich and Brunn [31] in Couette geometry and Herle et al. [32] in parallel-plate geometry reported that shear thickening diminishes as the geometry gap is decreased and suggested there is a critical gap dimension below which the SIS cannot develop. Since it is difficult to maintain the sample between the plates at gaps higher than 1.8 mm, measurements were performed at this gap. Because the long transients in the kinetics of the SIS formation, the shear rate as a function of shear stress was determined by transient experiments, until the steady state value was detected. With these values, the steady state flow curves were constructed point by point. Here, the reported shear rate is the one at the edge of the moving plate. An environmental control unit was placed around the parallel plate fixture to prevent water evaporation. Temperature was controlled within

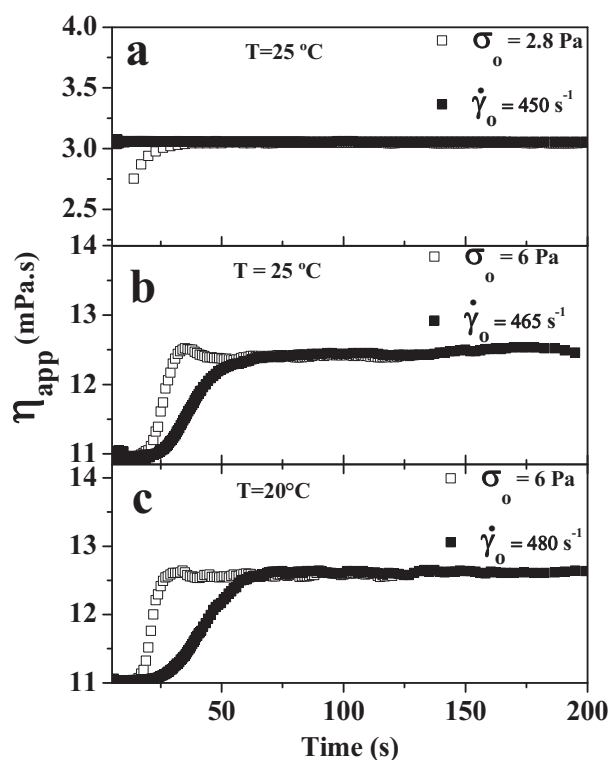


Fig. 1. Transient shear viscosity as a function of time obtained in controlled-stress mode (□) and controlled-strain mode (■) for samples containing 1.5 wt.% of: (a) CTA2FB at 25 °C, (b) CTA3FB at 25 °C, and (c) CTA4FB at 20 °C.

± 0.1 °C during measurements. All the experiments were performed at concentrations and temperatures higher than the cmc_2 and the Kraft temperature (T_k).

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.076>.

3. Results and discussion

Landázuri et al. [33] reported the cmc and the cmc_2 for CTA2FB (1.7×10^{-4} and 5.5×10^{-3}), CTA3FB (1.7×10^{-4} and 2.12×10^{-3}) and CTA4FB (2×10^{-5} and 1.07×10^{-4}), respectively. The Kraft temperatures, measured by DSC (not shown), were 22, 23 and 17 °C for CTA2FB, CTA3FB and, CTA 4FB, respectively. Because CTA4FB does not exhibit shear thickening formation at temperatures larger than 25 °C, it was not possible to compare the whole experimental data at the same temperature. Moreover, CTA2FB micellar solutions, as shown below do not exhibit shear thickening in the shear rates (and stresses) examined [33].

Fig. 1 shows the transient shear viscosity, obtained in controlled-stress mode (open squares) and controlled-strain mode (closed squares), for the three-surfactant micellar solutions. As expected from the results of Landázuri et al. [33], the 1.5 wt.% CTA2FB sample at 25 °C (Fig. 1a) does not exhibit shear thickening behavior, at least in the shear stress and shear velocity ranges studied, because, as shown below, higher shear rates (or stresses) are required for this phenomenon to occur. The 1.5 wt.% CTA3FB and CTA4FB solutions, which form cylindrical micelles [33], showed shear thickening after an induction time t_{ind} (Fig. 1b and c). reveal that the viscosity rises more rapidly in the controlled-stress mode than in the controlled-strain mode for both CTA3FB and CTA4FB, although they reach the same steady state viscosity and have similar induction times. However, notice that the saturation time (t_{sat}) is reached faster in stress-controlled mode after a small overshoot.

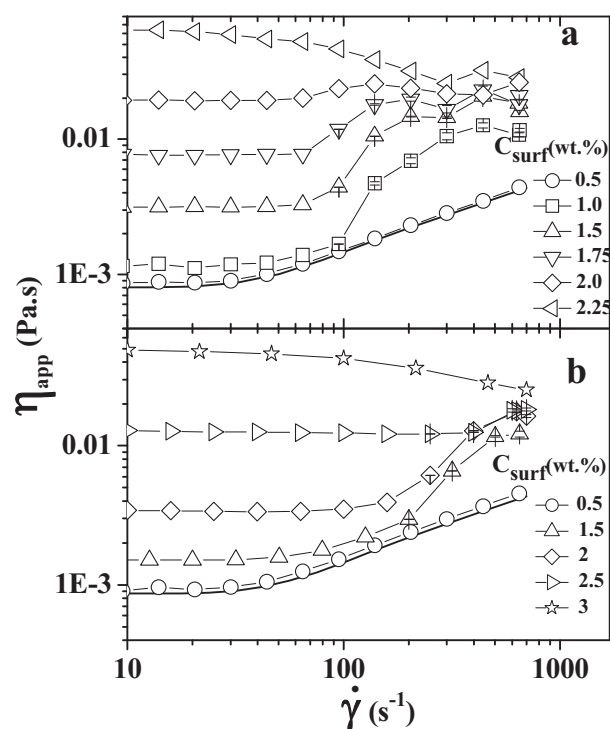


Fig. 2. Steady-state apparent viscosity as a function of shear rate and concentration obtained under controlled-strain mode for: (a) CTA3FB at 27 °C and (b) CTA4FB at 20 °C. The solid line represents the water viscosity.

Fig. 2 shows the steady apparent viscosity as a function of shear rate obtained under controlled-strain mode as a function of CTA3FB concentration at 27 °C (Fig. 2a) and of CTA4FB concentration at 20 °C (Fig. 2b). The solid line in this figure represents the water viscosity at the measurement temperature, which reveals that water exhibits a Newtonian behavior as expected, up to shear rates around $\dot{\gamma} = 30$ s⁻¹, after which a rapid viscosity increase is detected at higher shear rates due to the Taylor vortex effect [34]. For the CTA2FB/water system (not shown), Newtonian behavior is detected for concentrations up to 9 wt.%, in the shear rate range examined. Above 10 wt.% CTA2FB, shear thinning was detected (not shown). CTA3FB micellar solutions with $C_{surf} \leq 0.5$ wt.% are Newtonian at lower shear rates and exhibit viscosities slightly bigger than that of water and an increase in viscosity for shear rates values larger than 100 s⁻¹ (Fig. 2a). This apparent viscosity increase is evidently due to Taylor vortex effect inasmuch as the viscosity rise is observed in the same shear rate range than that of pure water (solid line in Fig. 2a). For samples from 1 wt.% to 2 wt.%, the behavior is Newtonian at low shear rates, followed by a sudden viscosity rise at shear rates larger than a critical value ($\dot{\gamma}_c$) due the development of SIS, up to a shear rate at which shear thinning occurs. Notice that the 1.5 and 2.0 wt.% CTA3FB sample exhibit shear thickening at high shear rates after the shear thinning zone at intermediate shear rates, followed by another shear thinning region at the highest shear rates examined. This behavior was qualitatively reported recently in supramolecular polymer networks in semidilute entangled solutions of poly(4-vinylpyridine) in dimethylsulfoxide [35]. Fig. 2a also indicates that the critical shear rate occurs at about 100 s⁻¹ for the 1.5 wt.% sample, and it decreases to ca. 70 s⁻¹ for larger concentrations. For concentrations higher than 2 wt.%, Newtonian and shear thinning behaviors followed by shear thickening at higher shear rates are detected. This indicates that wormlike micelles form above this concentration. The transition from shear thickening to pure shear thinning behavior is not abrupt but rather

smooth inasmuch as the shear thickening intensity decreases as the entanglement concentration ($c^* \approx 2.25$ wt.%) is approached.

The CTA4FB micellar solutions exhibit a similar trend than that of CTA3FB/water system but some differences are detected, mainly that (1) the critical shear rate for CTA4FB solutions is consistently higher than that observed for CTA3FB solutions of similar concentrations; (2) the intensity of shear thickening is stronger for the CTA3FB solutions than that for the CTA4FB solutions; and (3) the high-shear rate thickening is no longer detected. This suggests that the 3FB⁻ counterion is more hydrophobic than the 4FB⁻ one. Evidently, the counterion characteristics are important in determining the critical surfactant concentration at which the shear thickening transition appears: it is only 0.016 wt.% for CTAS [36], 0.02 wt.% for CTAVB [14], 0.05–0.07 wt.% for CTAT [37,38], and 0.6 and 0.7 wt.% for CTA3FB for CTA4FB solutions, respectively, that suggests that hydrophobicity of these counterions increases in the order: 4FB⁻ < 3FB⁻ < T⁻ < VB⁻ < S⁻ [27].

It has been reported that the nature of the counterion affects the properties of aqueous surfactant solutions such as the *cmc* and the sphere-to-rod micellar solution (*cmc*₂), the surface tension lowering as well as the surface area per molecule at the air-water interface, and that the counterion specificity follows the Hofmeister series [25,39,40]. Weakly hydrophobic (kosmotropic) counterions bind very weakly to cationic surfactants that results in strong electrostatic repulsion between surfactant headgroups at the interface, leading to large curvature, large *cmc* values and formation of small spherical micelles; by contrast, more hydrophobic (chaotropic) counterions bind very strongly resulting in electrically quasi-neutral interfaces, with smaller *cmc*'s and moderate curvature that leads to rod-like and elongated micelles at smaller concentrations [25]. Inasmuch as the occurrence of the sphere-to-rod transition is related to the shear thickening behavior of the micellar solution, the shear thickening transition and the critical shear rate (or stress) for SIS development must takes place at lower concentrations with surfactants having more hydrophobic counterions, in agreement with results obtained here.

Fig. 3 shows the apparent relative shear viscosity (η_{app}/η_0), where η_0 is the Newtonian viscosity detected before thickening (Fig. 3a), and the shear stress, σ (Fig. 3b) versus shear rate under controlled-stress mode (open squares) and controlled-strain mode (closed squares), for the 1.25 wt.% CTA3FB sample at 27 °C. Fig. 3b also depicts the first normal stress difference, N_1 as a function of shear rate on the strain-controlled mode (open stars). In the following, the nomenclature used by Lerouge and Berret [41] is employed, in which three regions are defined for strain-controlled measurements (1–3) and four for stress-controlled measurements (I–IV). Three flow regimes can be distinguished under strain-controlled measurements: for shear rates smaller than the critical value ($\dot{\gamma}_c = 130$ s⁻¹; arrow A in Fig. 3b), only Newtonian behavior is detected (Regime 1; Fig. 3a). For shear rates larger than $\dot{\gamma}_c$, the stress and the relative viscosity increase and deviate from Newtonian behavior; this transition (Regime 2; Fig. 3a) toward the shear thickening state is continuous up to $\dot{\gamma} \approx 170$ s⁻¹, where a discontinuity in the stress (or stress jump) and in the relative viscosity are depicted. This behavior has been associated to inhomogeneous nucleation of the SIS and only occurs under strain-controlled conditions [42,43]. After this jump, both the shear stress and the relative viscosity continue increasing monotonically with shear rate up to about $\dot{\gamma} = 340$ s⁻¹ (arrow B in Fig. 3b), where there is an inflexion in the stress and a maximum in the relative viscosity ($(\eta_{app}/\eta_0)_{max}$ in Fig. 3a). This monotonic increase is due to SIS produced by homogeneous nucleation [43]. At larger shear rates (Regime 3; see Fig. 3a), shear thinning behavior is evident. The jump in the stress and in the relative viscosity has been observed in CTAT/water [29] and in tris (2-hydroxyethyl)-tallow alkylammonium acetate/NaSal dilute micellar solutions [43]. However, others authors have found

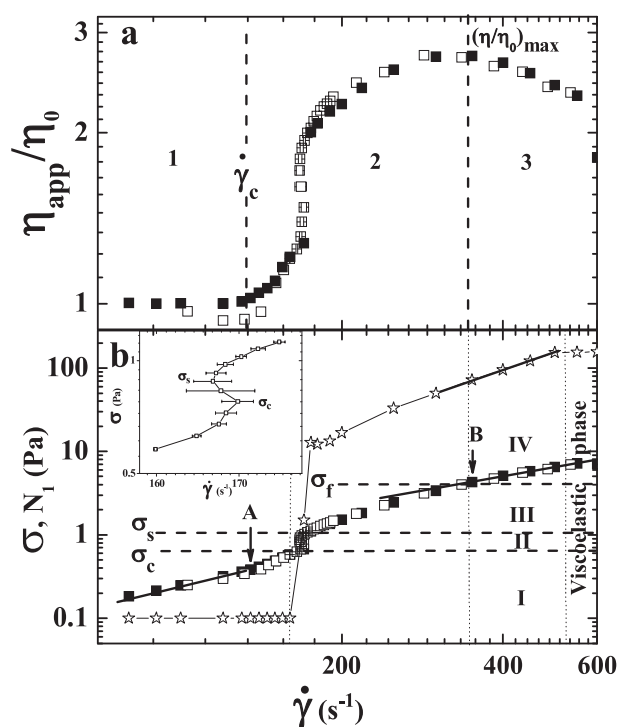


Fig. 3. (a) Apparent relative shear viscosity, (b) steady-state shear stress and the first normal stress difference N_1 (*) as a function of shear rate under controlled-stress mode (□) and controlled-strain mode (■) for 1.25 wt.% CTA3FB at 27 °C. Inset: enlargement of the re-entrant region. The lines are aide to the eye.

a monotonic increase in the shear flow by strain-controlled mode rheometry [14,27,38,44,45].

When experiments are performed under controlled-stress mode (open squares), four regimes in the σ – $\dot{\gamma}$ are detected as indicated in Fig. 3b. For $\sigma < \sigma_c$, σ follows a power law dependence with shear rate with a slope of one indicating Newtonian behavior (Region I). In the stress interval corresponding to $\sigma_c < \sigma < \sigma_s$, a re-entrant region is detected (Region II), which has been reported elsewhere [27,46]; however, others have detected a monotonic increase in the shear flow curve in the region from σ_c to σ_f (Fig. 3b) under controlled-stress mode [27,28,46]. The existence of this re-entrant region was interpreted as strong evidence that a more viscous phase forms under constant stress [41]. In this region, large fluctuations in the apparent shear viscosity are observed even at steady state due to instabilities in shear rate (see enlargement in inset in Fig. 3b). Light scattering under flow has demonstrated that these viscosity fluctuations are related to SIS inhomogeneous nucleation [42,47]. With increasing shear stress, the stress and the relative viscosity versus shear rate increase linearly but with slopes larger than one (Regime III) up to a critical stress σ_f (arrow B in Fig. 3b) where the stress exhibits an inflexion and the relative viscosity a maximum. At higher stresses, the SIS break down [43] or the wormlike micelles align with the flow [48], and shear thinning occurs (Regime IV). Berret et al. [48] studied the shear thickening behavior of CTAT micellar solution by simultaneously measuring SANS under shear and rheometry and by using a Porod representation to analyze the local morphology, concluded that the shear-induced structure consist of long wormlike micelles that form upon induced fusion of the original small rod micelles and that shear thinning occurs by the alignment of the wormlike micelles at higher shear rates.

For the 1.5 wt.% CTA4FB sample at 20 °C, a similar shear thickening behavior is observed but the critical stresses and shear rates shift to higher values; moreover, the stress at which the re-entrant

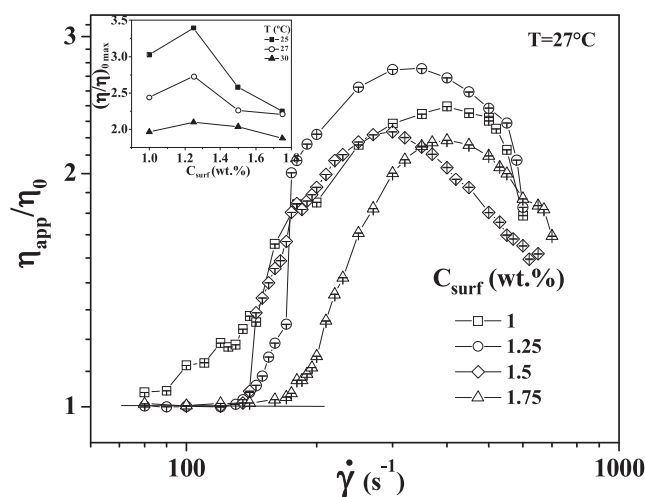


Fig. 4. Steady-state relative apparent viscosity as a function of applied shear rate and concentration of CTA3FB, obtained in controlled-strain mode at 27 °C. Inset: maximum steady-state relative apparent viscosity as a function of CTA3FB concentration and temperature. The lines are aide to the eye.

region appears (σ_c) shifts to larger values and the range where this region occurred is narrower than that depicted for CTA3FB (see SM2 in supporting material). Again, large viscosity fluctuations are also observed in the re-entrant region for the CTA4FB micellar solutions. These results suggest that $3FB^-$ forms larger rodlike micelles than that those produced with $4FB^-$ at similar surfactant concentrations, because $3FB^-$ is more hydrophobic than $4FB^-$ [15].

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.076>.

Fig. 3b also depicts σ (closed squares) and the first normal stress difference ($N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$) (open starts) as a function of shear rate obtained under strain-controlled conditions for the 1.25 wt.% CTA3FB sample at 27 °C; under these conditions, again the four regions observed in the shear stress are also detected here at the same shear rates. At low shear rates, N_1 is practically zero whereas the shear stress increases linearly (in a log–log plot) with a slope of one, indicating Newtonian (purely viscous) behavior (Regime I). At the critical shear rate $\dot{\gamma}_c$ ($=160 \text{ s}^{-1}$), both σ and N_1 exhibit a discontinuity as a result of a viscous-to-viscoelastic transition (Regime II). The jump in shear stress is smaller than that depicted by N_1 . After this discontinuity, σ and N_1 keep increasing monotonically with shear rate up to about $\dot{\gamma} = 340 \text{ s}^{-1}$, where both exhibit an inflexion (Region III). This increase is due to SIS produced by homogeneous nucleation generating a highly viscoelastic gel phase [49]. At higher shear rates ($340\text{--}530 \text{ s}^{-1}$), where shear thinning develops, σ and N_1 augment linearly as shear rate increases with smaller slopes equal to 1.0 and 2.0, respectively, which confirms the viscoelastic nature of the shear-induced structure (Region IV). At even higher shear rates, both σ and N_1 remain constant and jiggling is visually detected at the edge of the plates.

Fig. 4 shows the relative steady-state viscosity as a function of shear rate obtained in controlled-strain experiments for various CTA3FB concentrations at 27 °C. This figure reveals that the critical shear rate ($\dot{\gamma}_c$) shifts to higher shear rates with increasing concentration. At shear rates higher than $\dot{\gamma}_c$ (Regime 2), the relative viscosity increases gradually with shear rate for samples with concentrations of 1.0 and 1.75 wt.%, whereas for the solutions with intermediate concentrations (1.25 and 1.5 wt.%), a jump in relative viscosity due the SIS inhomogeneous nucleation is detected [42,47]; notice that this discontinuity for the 1.25 wt.% micellar solution is larger than that for the 1.5 wt.% one. Evidently, the jump in relative viscosity depends on surfactant concentration since at

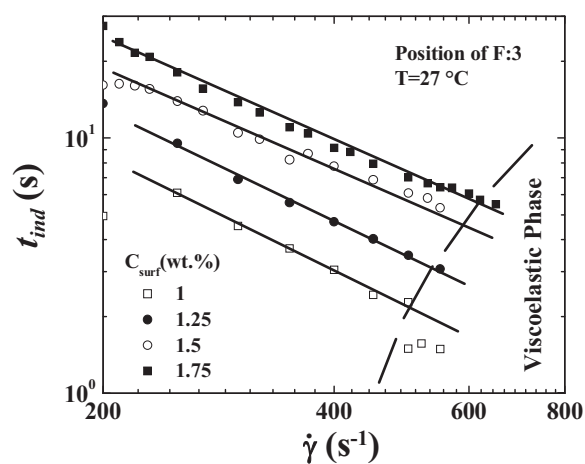


Fig. 5. Induction time as a function of the applied shear rate and CTA3FB concentrations at 27 °C. The solid lines are the best fitting to a power-law Equation and the dotted line represents the boundary where a jiggling phase appears.

lower concentrations (1.0 wt.%) where micelles are small rods and at larger concentrations (1.75 wt.%), near to the overlapping concentration c^* , where micelles begin to entangle, this discontinuity is not detected. At shear rates above $\dot{\gamma}_c$, in the interval of the concentrations studied, a maximum in relative viscosity $(\eta_{app}/\eta_0)_{max}$ is observed. This maximum shifts to different shear rates with surfactant concentration. The inset of Fig. 4 that shows $(\eta_{app}/\eta_0)_{max}$ as a function of surfactant concentration at 25, 27 and 30 °C, indicates that the maximum of $(\eta_{app}/\eta_0)_{max}$ occurs at a concentration of 1.25 wt.% regardless of the measurement temperature. A master curve was obtained when η_{app}/η_0 versus $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c$ were plotted (see SM3). $(\eta_{app}/\eta_0)_{max}$ for samples with concentrations larger than 1.0 wt.% shifts and aligned at $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c$ 2. For 1.0 wt.% sample the maximum moves at larger reduced shear rate, this may be due since at this concentration micelles rods are small. The CTA4FB solutions exhibit a similar trend (see SM4 in supporting material) but some differences were detected. The maximum on relative viscosity appears at a concentration of 1.75 wt.%, which is larger than that obtained for CTA3FB micellar solutions (1.25 wt.%). Moreover, the jump in relative viscosity for this system is detected at lower concentrations and it diminishes as surfactant concentration increases.

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.076>.

Fig. 5 shows log–log plots of the induction time (t_{ind}) as a function of the applied shear rate for several CTA3FB concentrations at 27 °C. The induction time, obtained from stress growth experiments, was estimated from the intersection of the horizontal initial stress and the stress growth curve in semi-log scale. For shear rates smaller than ca. 150 s^{-1} , it is difficult to obtain reliable t_{ind} values due to the uncertainty in the stress growth data. In the shear-rate range of 200 to ca. 500 s^{-1} , the induction time follows a power law dependence with shear rate ($t_{ind} \propto \dot{\gamma}^m$) with a slope m of ca. -1.38 , which is almost independent of concentration up to ca. 1.85 wt.% (not shown); above this concentration, the slope changes. This may be due because this concentration is close to c^* , at which shear thickening tends to vanish and shear thinning begins to develop (see Fig. 3). Power law dependence has been reported for other systems with exponents from -1 to ca. -3 [28,47]. Moreover, the value of m depends on the geometry employed as reported elsewhere [28]. At larger shear rates, the induction time (not shown) deviates from the power law due the formation of a highly elastic phase, as evident by the wobbling detected visually in the parallel plate geometry. The data also indicates that the induction time increases monotonically with surfactant concentration up to about 1.75 wt.%,

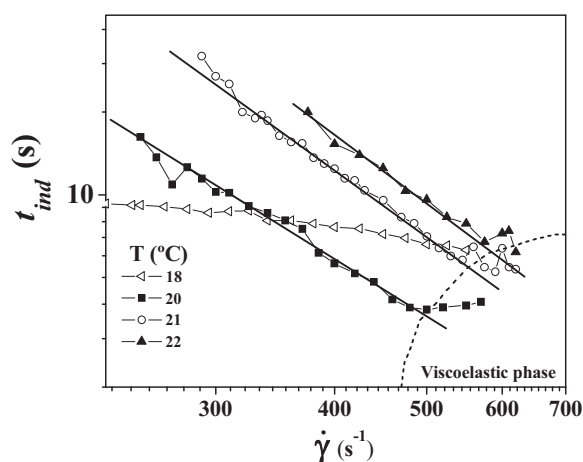


Fig. 6. Induction time as a function of shear rate and temperature for 1.5 wt.% CTA4FB solutions. The solid lines are the best fitting to a power-law, while dotted line represents the boundary where a jiggling phase appears.

and then it decreases; again, this could be related to the nearness of c^* . For the CTA4FB micellar solution, the tendency is similar (see SM5 in supporting material); however, the range where the power law dependence is followed shifts to higher shear rates (~ 315 to ca. 500 s^{-1}) with an average slope of -2.0 . The induction time as function of surfactant concentration increases monotonically with CTA4FB concentration and a maximum is observed at a concentration around 2 wt.%, which is larger than that detected for the CTA3FB/water system. These differences between the surfactants may be due to the differences in hydrophobicity of the 3FB⁻ and the 4FB⁻ counterions, as pointed out above.

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.076>.

The induction time as a function of the applied shear rate for several temperatures is shown in Fig. 6 for the 1.5 wt.% CTA4FB micellar solution. The induction times measured at temperatures close to the T_k (18°C) exhibit power law dependence with shear rate with a shallow slope ($m = -0.015$). At higher temperatures, in the interval from 20°C to 22°C , the slope decreases to ca. -2.2 , which is lower than that exhibited by the CTA3FB/water system. The shear rate range where shear thickening appears diminishes with increasing temperature, which is evident from the large fluctuations detected in the data obtained at higher temperatures (not shown). In fact, the shear thickening at this surfactant concentration vanishes at around 25°C . Clearly this result is a consequence that the cmc_2 shifts to larger concentration with increasing temperature. At larger shear rates, t_{ind} departs from the power law dependence, which demarks the formation of a highly elastic phase, as evident by the wobbling observed visually in the parallel plate geometry.

The critical shear rate, $\dot{\gamma}_c$, for CTA3FB and CTA4FB micellar solutions vary with surfactant concentration and temperature, as expected from literature reports [27,38,41,43,46,50]. $\dot{\gamma}_c$ for the CTA3FB/water system increases slightly with concentration. For the CTA4FB micellar solutions, $\dot{\gamma}_c$ increases with concentration up to around 2 wt.% where a maximum is detected (not shown). Data from the literature, however, do not showed any particular trend of $\dot{\gamma}_c$ with increasing concentration [27]. Temperature, by contrast, has a stronger and well defined effect on $\dot{\gamma}_c$. The critical shear rate for the systems studied here exhibit an Arrhenius-type behavior:

$$\dot{\gamma}_c(T) \exp\left(\frac{Ea}{k_B T}\right) \quad (1)$$

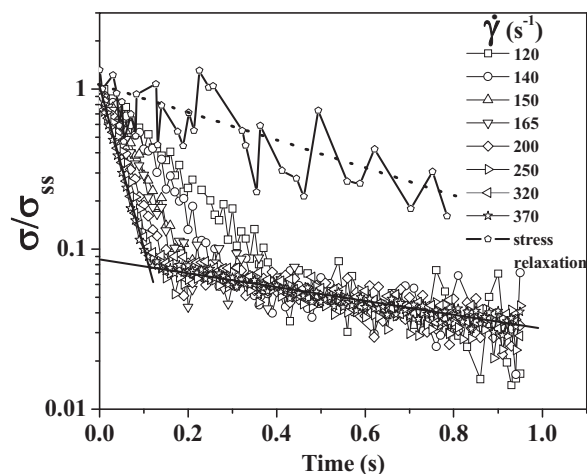


Fig. 7. Normalized stress relaxation after cessation of shear flow as a function of the applied shear rate for 1.25 wt.% CTA3FB solution at 27°C . Solid lines are aide for eye and the dot line represents the average of the normalized stress relaxation.

where Ea is the activation energy, k_B the Boltzmann constant and T the absolute temperature. The activation energies calculated for the CTA3FB/water and CTA4B/water micellar solutions are 200 and 180 kJ/mol, respectively. Ea 's for other systems have been reported in the range of 50–300 kJ/mol [41].

Fig. 7 depicts normalized stress relaxation (σ/σ_{ss} , where σ_{ss} is the steady-state stress) after cessation of shear flow as a function of the applied shear rate for the 1.25 wt.% CTA3FB solution at 27°C . When the sample is sheared at rates lower than the critical shear rate, $\dot{\gamma}_c$ 120 s^{-1} (full line) or in instantaneous stress relaxation experiments (dashed line), the stress relaxes with a single exponential time. In the thickening shear rate regime, the stress relaxes via a double-exponential decay. The stress relaxes initially very fast with a relaxation time (τ_1) and then with a slower relaxation time (τ_2). The faster relaxation time, τ_1 , has been associated to the reorientation dynamics of the SIS [50]. The slower time (τ_2) was of the order of seconds ($\tau_2 = 2.8 \text{ s}$), which has similar decay than those occurring after instantaneous relaxation or relaxation after being sheared at shear rates smaller than $\dot{\gamma}_c$, inasmuch as no SIS form under those conditions; this relaxation time is associated to the relaxation of the original micellar structure. The relaxation time, τ_2 , is in the range of 1–1000 s for several dilute micellar solutions [20,50,51]. It is evident in Fig. 7 that the instantaneous stress relaxation has a similar slope, within the experimental noise, than that at long times and that τ_1 becomes faster as the applied shear rate is increased. These behaviors are similar to those ascribed to wormlike micellar solutions in the shear banding flow regime, where an ordered phase forms under shear [46]. Due to these facts, we hypothesize that the micelles grow to form wormlike micelles under shear that aligned (or a gel phase), which is strongly viscoelastic. Moreover, the fact that the slope of the relaxation curves increases with increasing applied shear rate suggests that the proportion of the original rodlike micellar solution and that of the SIS also changes with shear rate.

The normalized first normal stress difference (N_1/N_{1ss} , where N_{1ss} is the steady-state first normal stress difference) after cessation of shear flow as a function of the applied shear rate exhibits a similar trend than that of the stress relaxation data (σ/σ_{ss}) (see SM6 in supporting material). Since there is not induction of structure at shear rates lower than $\dot{\gamma}_c$ the normalized first difference normal stress is ca. zero. At higher shear rates, N_1/N_{1ss} relaxes via a double exponential decay, similar to the relaxation behavior of the shear stress shown in Fig. 7. Moreover, as the applied shear rate

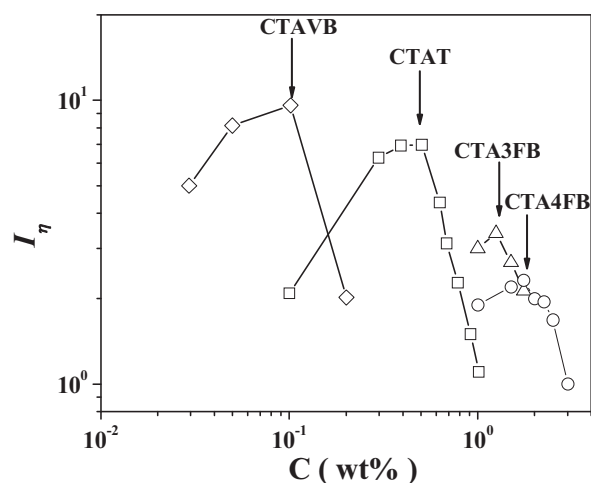


Fig. 8. Shear thickening intensity versus concentration of CTA3FB and CTA4FB, and two different CTA⁺ based surfactants with different counterions: tosylate (CTAT) and vinylbenzoate (CTAVB).

decreases, the faster relaxation slope increases. The longest relaxation time is 1.97 s, which is lower than that measured by stress relaxation. Again these results indicate that a highly viscoelastic shear-induced structured phase forms when the applied shear rate (or stress) exceeds the critical value.

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.076>.

Three regimes were detected in the faster relaxation time (τ_1) as a function of the applied shear rate for a 1.25 wt.% CTA3FB at 27 °C (see SM7). These regimes were detected at shear rates that coincide with those observed in steady-state shear rate experiments under controlled strain. In the regime 1 τ_1 diminishes gradually as shear rate increases up to about $\dot{\gamma}_c = 140 \text{ s}^{-1}$; at this shear rate, τ_1 decreases sharply due to the formation of SIS. At higher shear rates in the regime 2, τ_1 diminishes with shear rate with a slope similar to that in regime 1. Around $\dot{\gamma} = 310 \text{ s}^{-1}$, τ_1 exhibits a slope change (regime 3) toward the shear thinning state. It was not possible to make experiments at shear rates higher than 370 s^{-1} because the sample was expelled from the rheometer.

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.076>.

An important result is that the position of the fluor in the benzoate counterion modifies strongly the phase and shear thickening behaviors of the cetyltrimethylammonium fluorobenzoate micellar solutions. As the F-atom shifts from the 3-, 4- to 2- position, several structural and rheological effects are noticed, which can be related to the Hofmeister series effects reported recently [52]. First, the CTA3FB exhibits larger cmc and cmc_2 than the CTA2FB [33]. Moreover, CTA3FB and CTA4FB exhibit the shear thickening transition, in which a strongly viscoelastic phase forms above a critical shear stress or rate value. Here the CTA3FB micellar solutions have lower cmc and cmc_2 and form SIS formation at lower concentrations than with the CTA4FB solutions. It has been suggested elsewhere that these effects, lower surface tension, smaller cmc and cmc_2 in homologous surfactant series with different counterions can be associated with stronger hydrophobicity, which in turn, can be explained by the Hofmeister series for anionic counterions [40]. To support this conclusion, we report in Fig. 8 a plot of the shear thickening intensity ($I = \eta_{MAX}/\eta_0$), being η_{MAX} the maximum viscosity achieved during thickening, versus concentration of CTA3FB, CTA4FB and two other surfactants made of CTA⁺ and more

hydrophobic or chaotropic counterions, tosylate (T) and vinylbenzoate (VB). This plot shows that shear thickening occurs at lower concentrations and the intensity of shear thickening is stronger in the order CTAVB > CTAT > CTA4FB > CTA3FB, which suggests that the tosylate and the vinylbenzoate are more kosmotropic whereas the 3FB and 4FB are more chaotropic; moreover, the cmc and the cmc_2 follow the same ordering. Of course, the CTA2FB is not included in this sequence because it does not exhibit shear thickening; however, its cmc and cmc_2 are larger than the other surfactants mentioned previously and perhaps, shear thickening might be observed at larger shear rates than the ones reported here. These results suggest that the chaotropic (salting-in) to kosmotropic (salting-out) sequence of these counterions follows the same ordering expected from the Hofmeister-like series proposed of strongly bound counterions to surfactants [39,40,53]. Evidently, more evidence is needed to support fully this conclusion.

4. Concluding remarks

Here we report the shear thickening behavior of micellar solutions made with homologous cetyltrimethylammonium fluorobenzoate surfactants, in which the fluor is located in the 2-(CTA2FB), 3-(CTA3FB) or 4-position (CTA4FB) of the counterion aromatic ring. We demonstrated that the fluor-position strongly modifies the phase- and the rheological behavior of these dilute micellar solutions because it alters the counterion hydrophobicity. Here we show that only the 3- and 4-fluorobenzoate cetyltrimethylammonium surfactants exhibit shear thickening within the shear rate (or shear stress) range examined, being the effect stronger when the 3FB counterion is employed. Our results indicate that the 3- and 4-surfactants form a strongly viscoelastic phase as deduced from the increase in shear stress and of the large increase in the first normal stress difference (N_1) determined here after the critical stress (or shear rate) for shear thickening. Moreover, our results indicate that both shear stress and the first normal stress difference have discontinuities in the region where the SIS appears when experiments are carried out by strain-controlled mode, whereas the shear stress is continuous and exhibits a re-entrant region when measurements are performed under stress-controlled conditions. Furthermore, we propose that the hydrophobicity of the fluorobenzoate (and other) counterions can be qualitatively determined by rheological measurements and that the counterions studied here follow a Hofmeister-like sequence.

Acknowledgments

This work was supported by a project of the National Council of Science and Technology of México (CONACYT grant no. 25463). GLG acknowledges the scholarship from CONACYT. We acknowledge Dr. H elene Gilliard for her valuable help in the Laboratoire de Rh eologie of the Universit e Joseph Fourier.

References

- [1] Y.P. Koparkar, V.G. Gaikar, Solubility of *o*-/*p*-hydroxyacetophenones in aqueous solutions of sodium alkyl benzene sulfonate hydrotropes, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 800–803.
- [2] J.W. Lee, S.C. Lee, G. Acharya, C.J. Chang, K. Park, Hydrotropic solubilization of paclitaxel: analysis of chemical structures for hydrotropic property, *Pharm. Res.* 20 (2003) 1022–1030.
- [3] T.K. Hodgdon, E.W. Kaler, Hydrotropic solutions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 12 (2007) 121–128.
- [4] U. Olsson, O. S oderman, P. Gu ering, Characterization of micellar aggregates in viscoelastic surfactant solutions. A nuclear magnetic resonance and light scattering study, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5223–5232.
- [5] S. Gr avsholt, Viscoelasticity in highly dilute aqueous solutions of pure cationic detergents, *J. Colloid Interface Sci.* 57 (1976) 575–577.

- [6] F. Carvajal-Ramos, A. González-Alvarez, J.R. Vega-Acosta, D. Valdez-Perez, V.V.A. Fernández, E.R.M. Balleza, J.F.A.S. Martínez, Phase and rheological behavior of cetyltrimethylammonium salicylate (CDBAS) and water, *J. Surfactants Deterg.* 14 (2011) 269–279.
- [7] J.F.A. Soltero, J.E. Puig, O. Manero, P.C. Schulz, Rheology of cetyltrimethylammonium tosylate–water system. 1: relation to phase-behavior, *Langmuir* 11 (1995) 3337–3346.
- [8] J.F.A. Soltero, J.E. Puig, O. Manero, Rheology of the cetyltrimethylammonium tosylate–water system. 2: linear viscoelastic regime, *Langmuir* 12 (1996) 2654–2662.
- [9] J.F.A. Soltero, F. Bautista, J.E. Puig, O. Manero, Rheology of cetyltrimethylammonium p-toluenesulfonate–water system. 3: nonlinear viscoelasticity, *Langmuir* 15 (1999) 1604–1612.
- [10] P.A. Hassan, B.S. Valaulikar, C. Manohar, F. Kern, L. Bourdieu, S.J. Candau, Vesicle to micelle transition: rheological investigations, *Langmuir* 12 (1996) 4350–4357.
- [11] S.J. Bachofer, U. Simonis, T.A. Nowicki, Orientational binding of substituted naphthoate counterions to the tetradecyltrimethylammonium bromide micellar interface, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 480–488.
- [12] K. Bijma, J.B.F.N. Engberts, Effect of counterions on properties of micelles formed by alkylpyridinium surfactants. 1: conductometry and H-1-NMR chemical shifts, *Langmuir* 13 (1997) 4843–4849.
- [13] K. Bijma, M.J. Blandamer, J.B.F.N. Engberts, Effect of counterions and head-group hydrophobicity on properties of micelles formed by alkylpyridinium surfactants. 2: microcalorimetry, *Langmuir* 14 (1998) 79–83.
- [14] J.F.A. Soltero, J.G. Alvarez-Ramirez, V.V.A. Fernandez, N. Tepale, F. Bautista, E.R. Macías, J.H. Pérez-López, P.C. Schulz, O. Manero, C. Solans, J.E. Puig, Phase and rheological behavior of the polymerizable surfactant CTAVB and water, *J. Colloid Interface Sci.* 312 (2007) 130–138.
- [15] M. Vermathen, P. Stiles, S.J. Bachofer, U. Simonis, Investigations of monofluoro-substituted benzoates at the tetradecyltrimethylammonium micellar interface, *Langmuir* 18 (2002) 1030–1042.
- [16] B. Lu, X. Li, L.E. Scriven, H.T. Davis, Y. Talmon, J.L. Zakin, Effect of chemical structure on viscoelasticity and extensional viscosity of drag-reducing cationic surfactant solutions, *Langmuir* 14 (1998) 8–16.
- [17] L.J. Magid, Z. Han, G.G. Warr, M.A. Cassidy, P.D. Butler, W.A. Hamilton, Effect of counterion competition on micellar growth horizons for cetyltrimethylammonium micellar surfaces: electrostatics and specific binding, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7919–7927.
- [18] P.J. Kreke, L.J. Magid, J.C. Gee, H-1 and C-13 NMR studies of mixed counterion, cetyltrimethylammonium bromide cetyltrimethylammonium dichlorobenzoate, surfactant solutions: the intercalation of aromatic counterions, *Langmuir* 12 (1996) 699–705.
- [19] M. Carver, T.L. Smith, J.C. Gee, A. Delichere, E. Caponetti, L.J. Magid, Tuning of micellar structure and dynamics in aqueous salt-free solutions of cetyltrimethylammonium mono- and dichlorobenzoates, *Langmuir* 12 (1996) 691–698.
- [20] D. Ohlendorf, W. Interthal, H. Hoffmann, Surfactant systems for drag reduction: physico-chemical properties and rheological behaviour, *Rheol. Acta* 25 (1986) 468–486.
- [21] L.J. Magid, The surfactant-polyelectrolyte analogy, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4064–4074.
- [22] R. Abdel-Rahem, M. Gradziński, H. Hoffmann, A novel viscoelastic system from a cationic surfactant and a hydrophobic counterion, *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 570–582.
- [23] U.R.K. Rao, C. Manohar, B.S. Valaulikar, R.M. Iyer, Micellar chain model for the origin of the viscoelasticity in dilute surfactant solutions, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3286–3291.
- [24] C. Manohar, U.R.K. Rao, B.S. Valaulikar, R.M. Iyer, On the origin of viscoelasticity in micellar solutions of cetyltrimethylammonium bromide and sodium salicylate, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 5 (1986) 379–381.
- [25] I. Berlot, Y. Chevalier, L. Coche-Guérente, P. Labbé, J.C. Moutet, Interfacial and micellar behaviour of pyrrole-containing surfactants, *Trends in Colloid and Interface Science XVI, Prog. Colloid Polym. Sci.* 123 (2004) 31–35.
- [26] J.F. Berret, Rheology of wormlike micelles: equilibrium properties and shear banding transitions, in: R.G. Weiss, P. Terech (Eds.), *Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer-Verlag, Seracus, NJ, 2006.
- [27] J.E. Puig, J.I. Escalante, J.F.A. Soltero, F. Bautista, O. Manero, Rheological behavior of dilute micellar solutions, in: O. Somasundaram (Ed.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2nd ed., Taylor and Francis, 2012, <http://dx.doi.org/10.1081/E-ESCS-120047408>.
- [28] E.R. Macías, F. Bautista, J.F.A. Soltero, J.E. Puig, P. Atané, O. Manero, On the shear thickening flow of dilute CTAT worm-like micellar solutions, *J. Rheol.* 47 (2003) 643–658.
- [29] E.R. Macías, A. González, O. Manero, R. González-Núñez, J.F.A. Soltero, P. Atané, Flow regimes of dilute surfactant solutions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 101 (2001) 149–171.
- [30] N. Tepale, E.R. Macías, F. Bautista, J.E. Puig, O. Manero, M. Gradziński, J.I. Escalante, Effects of electrolyte concentration and counterion valence on the microstructural flow regimes in dilute cetyltrimethylammonium tosylate micellar solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 595–600.
- [31] A.M. Wunderlich, P.O. Brunn, The complex rheological behavior of an aqueous cationic surfactant solution investigated in a Couette-type viscometer, *Colloid Polym. Sci.* 267 (1989) 627–636.
- [32] V. Herle, P. Fischer, E.J. Windhab, Stress driven shear bands and the effect of confinement on their structures – a rheological, flow visualization, and RheoSALS study, *Langmuir* 21 (2005) 9051–9057.
- [33] G. Landázuri, J.G. Álvarez, F. Carvajal, E.R. Macías, A. González-Alvarez, E.P. Schulz, M. Frechero, J.L. Rodríguez, R. Minardi, P.C. Schulz, J.F.A. Soltero, Aggregation and adsorption behavior of low concentration aqueous solutions of hexadecyltrimethylammonium ortho, meta, and parafluorobenzoate, *J. Colloid Interface Sci.* 370 (2012) 86–93.
- [34] J.A. Cole, Taylor-vortex instability and annulus-length effects, *J. Fluid Mech.* 75 (1976) 1–15.
- [35] D. Xu, C.Y. Liu, S.L. Craig, Divergent shear thinning and shear thickening behavior of supramolecular polymer networks in semidilute entangled polymer solutions, *Macromolecules* 44 (2011) 2343–2353.
- [36] J. Alfaro, G. Landázuri, A. González-Alvarez, E.R. Macías, V.V. Fernández, P.C. Schulz, J.L. Rodríguez, J.F.A. Soltero, Phase and rheological behavior of the hexadecyl(trimethyl)azanium; 2-hydroxybenzoate/water system, *J. Colloid Interface Sci.* 351 (2010) 171–179.
- [37] P.A. Hassan, S.J. Candau, F. Kern, C. Manohar, Rheology of wormlike micelles with varying hydrophobicity of the counterion, *Langmuir* 14 (1998) 6025–6029.
- [38] R. Gámez-Corrales, J.F. Berret, L.M. Walker, J. Oberdisse, Shear-thickening dilute surfactant solutions: equilibrium structure as studied by small-angle neutron scattering, *Langmuir* 15 (1999) 6755–6763.
- [39] M.C. Liu, H.-S. Sheu, S. Cheng, Anion-exchange induced phase transformation of mesostructured silica, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3998–4005.
- [40] N. Vlachy, B. Jagoda-Cwiklik, R. Vácha, D. Touraud, P. Jungwirth, W. Kunz, Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 146 (2009) 42–47.
- [41] S. Lerouge, J.F. Berret, Shear-Induced Transitions, Instabilities in surfactant wormlike micelles, *Adv. Polym. Sci.* 230 (2010) 1–71.
- [42] P. Boltenhagen, Y.T. Hu, E.F. Mathys, D.J. Pine, Inhomogeneous structure formation and shear-thickening in worm-like micellar solutions, *Europhys. Lett.* 38 (1997) 389–394.
- [43] Y.T. Hu, P. Boltenhagen, E. Mathys, D.J. Pine, Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. II: slip fracture, and stability of the shear-induced phase, *J. Rheol.* 42 (1998) 1209–1226.
- [44] J.F. Berret, S. Lerouge, J.P. Decruppe, Kinetics of the shear-thickening transition observed in dilute surfactant solutions and investigated by flow birefringence, *Langmuir* 18 (2002) 7279–7286.
- [45] V. Weber, F. Schosseler, Shear-thickening in salt-free aqueous solutions of a Gemini cationic surfactant: a study by small angle light scattering, *Langmuir* 18 (2002) 9705–9712.
- [46] J.E. Puig, F. Bautista, J.F.A. Soltero, O. Manero, Nonlinear rheology of giant micelles, in: R. Zana, E.W. Kaler (Eds.), *Giant Micelles: Properties and Applications*, Francis and Taylor, New York, 2007, pp. 289–322, ISBN: 13-978-0-8493-7308-4.
- [47] Y.T. Hu, P. Boltenhagen, D.J. Pine, Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. I: direct visualization of transient behavior and phase transitions, *J. Rheol.* 42 (1998) 1185–1208.
- [48] J.F. Berret, R. Gámez-Corrales, Y. Séréro, F. Molino, P. Lindner, Shear-induced micellar growth in dilute surfactant solutions, *Europhys. Lett.* 54 (2001) 605–611.
- [49] H. Hoffmann, S. Hofmann, A. Rauscher, J. Kalus, Shear-induced transitions in micellar solutions, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 84 (1991) 24–35.
- [50] R. Oda, P. Panizza, M. Schmutz, F. Lequeux, Direct evidence of the shear-induced structure of wormlike micelles: Gemini surfactant 12-2-12, *Langmuir* 13 (1997) 6407–6412.
- [51] J.F. Berret, R. Gámez-Corrales, J. Oberdisse, L.M. Walker, P. Lindner, Flow-structure relationship of shear-thickening surfactant solutions, *Europhys. Lett.* 41 (1998) 677–682.
- [52] N. Vlachy, M. Drechsler, J.M. Verbavatz, D. Touraud, W.W. Kunz, Role of the surfactant headgroup on the counterion specificity in the micelle-to-vesicle transition through salt addition, *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 542–548.
- [53] V.A. Raghunathan, Mesh phases of surfactant–water systems, *J. Indian Inst. Sci.* 88 (2008) 197–210.

The dynamic of fusion and fragmentation at equilibrium in triblock copolymer micelles in the spherical regime.

Gabriel. Landazuri,^{1,2} J.F.A. Soltero^{1,2}, Y. Rharbi^{1*},

¹⁾ Laboratoire de Rhéologie et procédés, UJF/INPG/CNRS, UMR 5520, B.P.53, F-38041 Grenoble Cedex 9, FRANCE

² Departamentos de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán # 1451, Guadalajara, Jal. 44430, MÉXICO

Corresponding Author

*Email rharbi@ujf-grenoble.fr

When amphiphilic block copolymers are dissolved in aqueous solution they form micelle aggregates with the hydrophobic block in the core and the hydrophilic part in the corona.¹ Unlike small surfactants, which are dynamically active, block copolymers exhibit a slow to frozen kinetic.² Particularly when the surface tension between blocks is high, they can be trapped in metastable states without reaching their thermodynamic equilibrium.² The kinetic in surfactant micelles is dominated by two mechanisms.^{3,4} The first, described by Anniasson and Wall (A-W), involves unimer/micelle interactions via insertion-expulsion of unimers.³ The second involves micelle-micelle interactions via fusion and fragmentation.⁵⁻⁶ Yet, the dynamic in block copolymer micelles differs from the surfactant kinetics due to the chain correlation in the core and the strong steric repulsion of the corona.^{2b}

Halperin and Alexander predicted insertion-expulsion to be the main dynamic process in diblock copolymers.⁷ Whereas Dormidonto argued that fusion-fragmentation is favorable in the early stage of micellization while unimer insertion-expulsion is the main process at equilibrium.⁸ Kinetic experiments at equilibrium involving randomization of diblock copolymers between micelles shows that insertion-expulsion is the main path for the chain exchange.^{2b} Fusion and fragmentation of block copolymer micelles were observed in experiments involving morphological transition such as spheres-to-rod-like micelles.⁹⁻¹¹ Yet, to our knowledge there are no reports on the fusion and fragmentation at equilibrium in block copolymers.

In this work, we monitor the fusion and fragmentation dynamic at equilibrium in the triblock copolymer Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) with relatively large molecular weights (PEO₁₇PPO₆₀PEO₁₇). We use a fluorescent technique that was discovered few years ago by some of the authors of this paper, which exploits the randomization of hydrophobic pyrene derivatives (PyC₁₈) between micelles as a tool to probe the fusion and fragmentation.⁶ We show that fusion-fragmentation and fragmentation-growth take place in the triblock copolymer P103 micelle with very slow rates.

Triblock copolymer Pluronic P103 (PEO₁₇PPO₆₀PEO₁₇) with Mw = 4.95 kg/mol (BASF corp.) was used as received. Doubly de-ionized water was used in the preparation of the P103 solutions. The probe 1-pyrenyl-octadecanone C₃₄H₄₄O (PyC₁₈) was prepared via a Friedel-Crafts acylation of pyrene with stearoyl chloride in dichloroethane and in the presence of aluminium chloride (AlCl₃).¹² The PyC₁₈ was solubilized in P103 micelles by mixing P103 (20 g/L) with traces of PyC₁₈ at 85°C. The solution was strongly agitated for 10 minutes with a Vortex genie 2 model G 650 mechanical shaker at its maximum frequency (> 10Hz). The solution was centrifuged at 5000 rpm for 15 minutes at 25 °C to remove the non-dissolved probe. Fluorescence measurements were carried out with a Fluorolog III (2-2) of Jobin Yvon spectrometer in the S/R mode.

Kinetic experiments were carried out by mixing a P103 (20 g/L) containing PyC₁₈ with a probe-free P103 solution (at different concentrations) in a 2mm thick cell. The ratio of P103 containing PyC₁₈ to the probe-free P103 was 1/20. All the measurements were carried out at 25 °C. The excitation wavelength was 344 nm and the emission was monitored every 30 s at $\lambda_{em} = 480$ nm for the excimer and $\lambda_{em} = 375.5$ nm for the monomer.

At 25 °C, the P103 form micelles above the critical micelle concentration (cmc = 0.7 g/L)¹³ with a hydrodynamic radius $R_h = 8$ nm¹⁴ and an aggregation number N_{agg} around 59.¹⁵ When the P103 solution is heated above the cloud point and cooled down to room temperature the micelles dissolve randomly the hydrophobic probe PyC₁₈. In Figure 1 we present the fluorescence spectrum of P103 (20g/l) micelles containing PyC₁₈. The spectrum has a broad excimer emission with a peak at 480 nm, and monomer fluorescence at 375.5-400 nm. The existence of the excimer emission at 480 nm infers the presence of micelles bearing two or more PyC₁₈ molecules. When the P103 20 g/L with PyC₁₈ is mixed with an excess PyC₁₈-free P103 solution,

the spectrum evolves and shows a higher monomer emission and no discernible excimer band, which infers the distribution of PyC₁₈ among all the micelles yielding only micelles with one probe. The ratio of excimer to monomer intensities (I_E/I_M) increases linearly with increasing the average number of probe per micelle $\langle n \rangle$ (not shown here); $\langle n \rangle = [\text{PyC}_{18}]/([\text{P103}] - \text{cmc})$. This infers that PyC₁₈ undergo a random Poisson distribution among the P103 micelles up to $\langle n \rangle \approx 3$.¹⁶

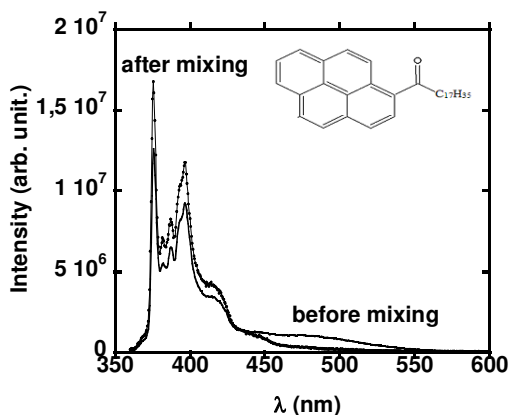


Figure 1. Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$) of PyC₁₈ in aqueous solution of P103 micelles. The spectrum labeled “before mixing” refers to a solution of P103 20g/L containing PyC₁₈. The spectrum “After mixing” refers to the solution obtained by mixing 0.05 ml of the full micelles with 1 ml of empty P103 micelles 20 g/L. Insert. Molecular structure of the probe PyC₁₈.

In Figure 2, we show the result of a time-scan experiment in which we monitor the decrease in the excimer intensity ($\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$, I_E) and the increase of the monomer intensity ($\lambda_{\text{em}} = 375.5 \text{ nm}$, I_M) following the mixing of P103 (20 g/L) containing PyC₁₈ with P103 solution at 20g/L. Particularly for the case of small $\langle n \rangle$ ($\langle n \rangle < 0.5$) the I_E and I_M are proportional to the fraction of micelles bearing two probes $I_E \propto P(t)$ and $I_M \propto P(t)$.¹⁷ Unlike the probe exchange in common surfactant micelles (Triton X100), which shows rigorous single exponential behavior,⁶ the I_E and I_M decays exhibit a small but noticeable deviation from the single exponential (Figure 2b). This is most likely due to the effect of polymer polydispersity on fusion and fragmentation.^{2c} The relaxation time (τ) from the single exponential is similar to the average value $\langle \tau \rangle$ calculated from the fit to two exponentials. When the kinetic is repeated at different copolymer concentration we observe a strong dependence of the exchange rate $k_{\text{decay}} = 1/\tau$ on the concentration of empty micelles. In Figure 3 we show that k_{decay} exhibits a linear dependence on the micelle concentration $k_{\text{decay}} = k_1 + k_2 [\text{micelle}]$, with $[\text{micelle}] = ([\text{P103}] - \text{cmc})/N_{\text{agg}}$. The linear dependence of k_{decay} vs. $[\text{micelle}]$ with a finite intercept reflects the existence of two mechanisms:

a first order process with a rate k_1 independent of the empty micelles ($k_1 = 1.07 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) and a second order process with a linear dependence of k_{decay} on [micelle] ($k_2 = 25.5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$).

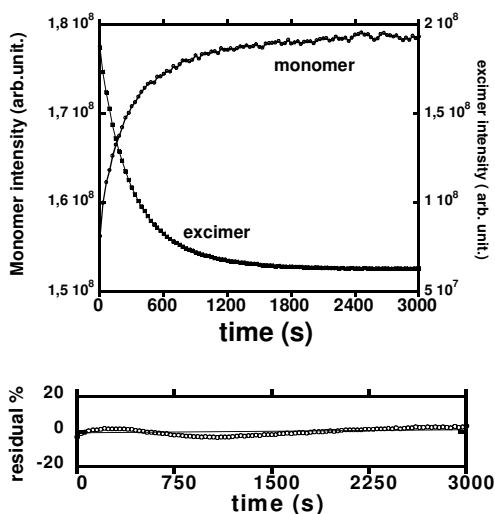


Figure 2. Time-scan experiment monitoring the decrease in the excimer emission ($\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$) and the increase of the monomer emission ($\lambda_{\text{em}} = 375.5 \text{ nm}$) after mixing 1 ml of a P103 solution (20 g/L) with 0.05 ml of P103 solution (20 g/L) containing PyC₁₈. The solid line represents the fit to a single exponential expression. Inset: residuals from the exponential fit of the excimer decay.

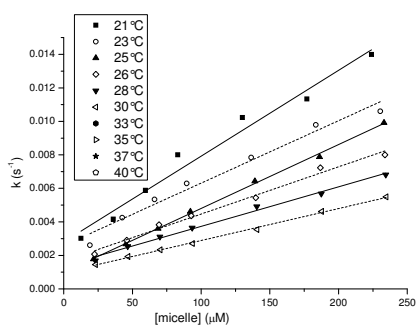


Figure 3. The relaxation rate k_{decay} calculated from the fits of the exchange decays of PyC₁₈ in P103 to the single exponential, plotted against the concentration of empty micelle.

The exchange of dissolved probe molecules (P) between micelles shares the same pathways with the exchange of copolymer chains (Chart 1). The transfer of a probe molecule (P) from a full to an empty micelle proceeds through three paths (chart 1) :¹⁸ a) one probe exits the full micelle to the aqueous phase and then enters an empty one, b) the full micelles fragment into two micelles each bearing one probe followed by the growth of the fragments via insertion of copolymer chains or fusion with an empty micelle and c) the full micelles can fuse with empty micelles to form large ones that break into two proper micelles containing each one probe. The

exit-entry and fragmentation-growth are first order processes, which should lead to a constant exchange rate k_{exit} and k_{fra} . The fusion-fragmentation is a bimodal process, which leads to a second order kinetic. In the case where the concentration of empty micelles is much larger than the full ones, the fusion-fragmentation gives a pseudo first order kinetic with a rate $k_{\text{fus}} \cdot [\text{micelle}]$. The exchange rate can be written as $k_{\text{decay}} = k_{\text{exit}} + k_{\text{fra}} + k_{\text{fus}} [\text{micelle}]$. A probe with negligible water solubility would exchange between micelles mainly through fragmentation-growth and fusion-fragmentation since the exit-entry is inhibited.

The k_{exit} of PyC₁₈ is estimated from the exchange between SDS micelles, since both fragmentation and fusion are extremely slow in this surfactant in the absence of added salt.¹⁸ Because the exchange rate of PyC₁₈ in SDS is negligible compared to the exchange in P103, k_{exit} can be neglected in P103. One might imagine an alternative mechanism where the probe exit is assisted by chain expulsion (k^-). When the P103 solution containing PyC₁₈ is diluted below the cmc, the PyC₁₈ does not dissolve in the PPO of the free chains, but rather forms large aggregates. This confirms that the PPO of the free chains cannot solubilize the PyC₁₈. This result rejects the model of probe exit assisted by chain expulsion. Therefore the first order process involves mainly the fragmentation-growth mechanism.

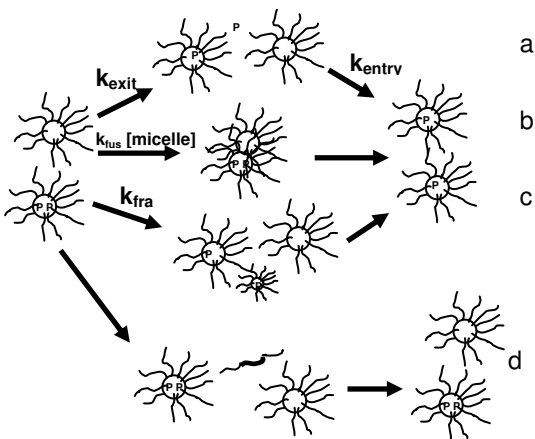


Chart 1. Various processes for the exchange of the probe between micelles.

The energy barrier for fragmentation is estimated from the combination of surface tension energy and core elastic energy as $E_{\text{fission}} \sim (N_{\text{PPO}})^{2/3} (N_{\text{agg}})^{2/3} x^{2/3}$, N_{PPO} is the chain length of the PPO, and $x = N_{\text{agg}}^1 / N_{\text{agg}}$, with N_{agg}^1 is the size of the fragment.⁷ This favours the expulsion rate of single chains $N_{\text{agg}}^1 = 1$.⁷ In the case of P103, the fragmentation rate measured with PyC₁₈ is less than 10^{-6} the estimated value of the expulsion rate of single chains ($k^- \approx 2000 \text{ s}^{-1}$)¹⁹, $k_{\text{fra}}/k^- \approx$

10^{-6} . However this argument is not sufficient to exclude the contribution of the fission in copolymer dynamic. For example even in a system of small non ionic surfactant like triton X-100, where fusion fragmentation dominates several aspects of their dynamic the k_{fra}/k^- is similar to that reported here $k_{\text{fra}}/k^- = 5.5 \cdot 10^{-6}$.

The second order process k_2 is likely to be dominated by fusion-fragmentation, which involves several steps : collision of a full and an empty micelle, adhesion of these micelles, fusion of the two micelles to form a large one, exchange of the solute within the large micelle and fragmentation of the large micelle into two proper micelles containing one probe each. Because the diffusion controlled rate is more than 10^9 times the measured k_2 , the fusion fragmentation process can not be dominated by the collision step. The second order fusion rate is found to be $25.5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$. Because fusion can either yield solute exchange or not, $k_{\text{fus}} = 2 \cdot k_2 = 51 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$. The linear increase of k_{obs} vs. [micelle] infers that fragmentation of the large aggregate $2 N_{\text{agg}}$ resulting from the fragmentation of two micelles is much faster than k_{fra} of proper micelles. This is expected since the energy resulting from the fission of micelles of size $2 N_{\text{agg}}$ is negative.⁸ If the fission rate of $2 N_{\text{agg}}$ were similar to that of the proper micelle N_{agg} , the k_{obs} will level off at high concentration. Thus the measured k_2 describes the rate of fusion k_{fus} . It has been shown in triton X-100 and synperonic surfactants that fusion rate is independent of the polarity of the probe,⁶ which infers that the second order fusion rate reflects the rate of fusion. The energy barrier to fusion is the coronal energy resulting from the steric repulsion or the elastic energy of the corona. In the case studied here of crew cut micelle (short corona), the elastic energy barrier is described as $E_{\text{fusion}} \sim N_{\text{PEO}}^{2/3} / N_{\text{PPO}} (N_{\text{agg}})^2$.¹³ The barrier energy to insertion is $E_{\text{fusion}} \sim N_{\text{PEO}} / (N_{\text{PPO}})^{-4/9} (N_{\text{agg}})^{2/9}$, which makes fusion less probable than insertion.¹³ The measured fusion rate is found to be less than 10^{-6} times the expulsion rate ($k^+ \approx 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$). Yet the fusion process still controls several aspects of the P103 dynamic such as the sphere-to-rod transition.¹¹

In this letter we show that fusion and fragmentation take place between proper micelles at equilibrium in the triblock copolymer $\text{PEO}_{17}\text{PPO}_{60}\text{PEO}_{17}$ with a rate 10^6 slower than the rate of chain expulsion and insertion.

ACKNOWLEDGMENT

We acknowledge M. Karrouch, E. Fevre, F. Huguenel and Dr. Hélène Galliard for their technical support.

References

1. a) W, Hamley, *Block Copolymers in Solution*, ed. I. W. Hamley, John Wiley & Sons, San Francisco, 2005., b) *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, ed. P. Alexandridis and B. Lindmann, Elsevier, Amsterdam, 2000.
2. a) Nicolai, T. ; Colombani O. and Chassenieux, C. *Soft Matter*, **2010**, 6, 3111. b) Lund, R.; Willner, L; Richter, D *Macromolecules* **2006**, 39, 4566, c) Won Y.Y.; Davis HT; Bates, FS, *Macromolecules* **2003**, 36, 953-955, d) Johnson, B. K.; Prud'homme, R. K. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 118302.
3. (a) Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N. *J. Phys. Chem.*, **1974**, 78, 1024; **1975**, 75 857; (b) Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N.; Almgren, M.; Hoffmann, H.; Kielmann, H.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lang, J.; Tondre, C. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 905. c) S. N. Wall and E. A. Aniansson *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 727.
4. Kahlweit, M. *J. Colloid. Interface. Sci.* **1982**, 90, 92.; Lessner, E.; Teubner, M.; Kahlweit M. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3167.
5. Waton, G.; Michels, B.; Zana, R. *Macromolecules* **2000**, 34, 907.
6. a) Rharbi, Y.; Li, M., Winnik, M. A.; Hahn, K. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6242. b) Rharbi, Y.; Winnik, M. A.; Hahn, K. G. *Langmuir*, **1999**, 15, 4697. c) Rharbi, Y. Bechthold, N.; Landfester, K.; Salzman, A.; Winnik, M.A. *Langmuir*, **2003**; 19, 10.
7. Halperin, A. ; Alexander, S. *Macromolecules* **1989**, 22, 2403.
8. Dormidontova, E. E. *Macromolecules*, **1999**, 32, 7630.
9. Burke, S. E.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2001**, 17, 6714.
10. Denkova, A. G.; Mendes, E.; Coppens, M.-O. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 989.
11. Landazuri, G. ; Fernandez, V. V. ; A.; Soltero, J. F.; Rharbi, Y. accepted *J. Phys. Chem. B*.
12. *Friedel-Crafts and Related Reactions*; Olah, G., Ed.; Wiley Interscience: New York, 1963; Vol. 3, p 78.
13. Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T. A. *Macromolecules* **1994**, 27, 2414.
14. Fernandez, V. V. A.; Soltero, J. F. A.; Puig J. E.; and Rharbi, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 3015.
15. Kadam, Y.; Yerramilli, U.; Bahadur, A.; Bahadur, P. *Colloids and Surfaces B*, **2011**, 83,49.
16. Infelta, P. P.; Graetzel, M. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 179.
17. Hilczer, M.; Barzykin, A. V.; Tachiya, M. *Langmuir* **2001**, 14, 4196.
18. Rharbi, Y.; Winnik, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1491.
19. k^- and k^+ are extrapolated from Figure 1 and Figure 2. of reference "Zana, R.; Marques C.; Johner, A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 123–126, 345."