

MICELAS

Issa Katime, José R. Quintana y Manuel Villacampa

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Campus de Lejona. Universidad del País Vasco. Apartado 644. Bilbao. España

1. INTRODUCCION

Desde principio de este siglo hasta el presente, el proceso de asociación reversible de moléculas anfífilas, es decir, moléculas que poseen en su estructura química grupos hidrófobos e hidrófilos, ha despertado un amplio interés, por sus aplicaciones prácticas, lo que ha sido objeto de numerosas investigaciones¹⁻⁵. Uno de los primeros investigadores que estudiaron este fenómeno fue McBain⁶, quien constató el hecho de que las moléculas de tensoactivo disueltas en agua podían agregarse de un modo reversible, dando el nombre de micelas a estos agregados (véase figura 1). Sin embargo, no será hasta la década de los años treinta cuando Hartley^{7,8} establece las características estructurales básicas de las micelas formadas por moléculas de tensoactivo.

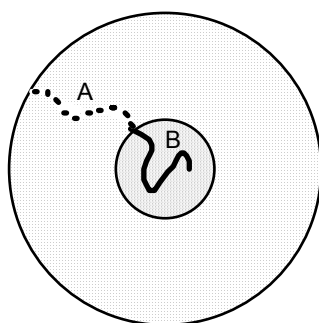


Figura 1. Estructura micelar de un copolímero dibloque AB en un disolvente selectivo del bloque A.

Las numerosas investigaciones llevadas a cabo han puesto de manifiesto que los tensoactivos sintéticos pueden dar origen a micelas globulares o alargadas⁹⁻¹³. Independientemente de la forma de las micelas, éstas consisten en un núcleo formado por los

grupos hidrófobos, conteniendo una pequeña cantidad de agua, y rodeado de una corteza constituida por los grupos hidrófilos que se extienden en el medio acuoso. Resulta difícil de explicar cómo las cadenas hidrocarbonadas, relativamente rígidas y que constituyen el grupo hidrófobo en la mayoría de los tensioactivos, pueden llenar de forma uniforme el espacio más o menos esférico o cilíndrico correspondiente al núcleo de las micelas. Las micelas más comunes corresponden a las que tienen forma esférica y un número de asociación generalmente comprendido entre 50 y 100 moléculas de tensioactivo. Este tipo de micelas suele tener una distribución de tamaños estrecha¹⁴.

Cuando a mediados de siglo se comenzaron a sintetizar copolímeros de bloque y de injerto con un carácter anfifílico, 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", que será la que utilizemos aquí. Fueron Merrit¹⁵ y, posteriormente, Benoit et al.¹⁶⁻¹⁸ quienes argumentaron que estos agregados presentaban una estructura similar a las micelas formadas por tensioactivos convencionales y, por analogía, recibieron la misma denominación.

Los surfactantes 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. Todas estas aplicaciones se derivan de la formación en el medio de unas partículas denominadas micelas, originadas por la asociación de las moléculas.

Las micelas formadas por copolímeros anfifílicos 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. En este trabajo únicamente nos vamos a referir a las micelas polimoleculares cuya existencia está inequívocamente demostrada. Una recopilación bibliográfica sobre micelas monomoleculares ha sido realizada por Tuzar y Kratochvil¹⁹. Nuestra investigación se ha centrado en éstas últimas, con la intención de estudiar la influencia del disolvente orgánico en el proceso de micelización de copolímeros dibloques, tanto en lo referente a la termodinámica de la micelización como a la estructura de las micelas resultantes. Para llegar a una mayor comprensión del fenómeno se ha estudiado, también, la influencia de la temperatura y del tamaño de los bloques del copolímero.

La capacidad para formar micelas es una de las muchas propiedades coloidales que presentan los copolímeros anfifílicos y será sobre ella sobre la que se centrará esta revisión. Con el fin de poder profundizar en este tema y dada la limitada extensión del texto, únicamente se consideraran disoluciones micelares diluidas, aunque con el propósito de clarificar en mayor medida la estructura de la micelas se hará referencia a estudios en los que se han utilizado técnicas espectroscópicas aplicadas a disoluciones más concentradas.

De los copolímeros anfifílicos se van considerar únicamente los copolímeros de bloque, ya que han sido éstos sobre los que más se ha desarrollado la investigación referente a la micelización de copolímeros. Los copolímeros de bloque a que se va a hacer referencia en esta revisión serán aquellos formados por dos bloques, AB, o por tres, ABA.

A lo largo de este artículo se hará referencia de las diversas técnicas utilizadas en el estudio de las disoluciones micelares: osmometría de membrana, viscosimetría de tubo capilar, ultracentrifugación, cromatografía de exclusión molecular, difusión de luz estática, espectroscopia de correlación de fotones, difusión de neutrones, difusión de rayos X a pequeños ángulo, difusión de neutrones a pequeños ángulos, resonancia magnética nuclear, fluorescencia, espectroscopia ultravioleta, etc²⁰.

El propósito de este artículo es exponer una serie de resultados publicados, que

permitan obtener una noción amplia y comprensible sobre la micelización y estructura de las micelas formadas por copolímeros de bloque en disoluciones diluidas.

2. PARTE TEORICA

A la hora de analizar desde el punto de vista termodinámico el proceso de micelización lo primero que debemos establecer es como son las estructuras formadas y cual es el mecanismo que conduce a su aparición. Un proceso de *asociación* es el resultado de la unión, a través de algún enlace físico, de varias moléculas para formar una partícula de mayor peso molecular. Si la asociación se produce entre moléculas semejantes hablaremos de multimerización, fenómeno que puede ser de equilibrio o de no-equilibrio.

En principio se podría pensar que muchos procesos diferentes pueden conducir a estructuras asociadas. El caso más general sería aquel en el cual se considera la posibilidad de que a una estructura formada por i moléculas se le añada otra nueva molécula



Si en el sistema existen partículas con números de asociación comprendidos entre 2 y $N_{\text{máx}}$, para definir físicamente el proceso harían falta $N_{\text{máx}}-1$ ecuaciones de equilibrio, cada una de ellas caracterizada a una temperatura dada por su valor de su constante de equilibrio $K_{i,i+1}$. Este tipo de asociación más general se denomina asociación abierta²¹⁻²³.

Si bien existen muchos ejemplos reales de tal tipo de asociación, es frecuente que esas $K_{i,i+1}$ posean valores tales que favorezcan el que en el medio sólo coexistan partículas sin asociar y partículas con números de asociación muy similares entre sí ($\tilde{N} \pm \Delta n$, siendo \tilde{N} el número de asociación medio y Δn pequeño). Esto puede considerarse como un único equilibrio entre los unímeros (moléculas libres) y multímeros (asociaciones de moléculas) con números de asociación próximos a \tilde{N} . Este equilibrio queda definido por una única constante

$K_{1,n}$. Se habla entonces de asociación cerrada, denominándose micelas a tales multímeros. Por lo tanto, la micelización es un tipo de asociación de equilibrio en la que unímeros se unen para formar partículas polimoleculares de tamaño y número de asociación más o menos fijo. Esta puede producirse con tensioactivos (como los surfactantes aniónicos, catiónicos o no-iónicos) o, también, con copolímeros de injerto o de *bloques*. Para que se formen estas micelas polimoleculares es necesario que los unímeros posean una baja polidispersidad, tanto en peso molecular como en composición química. En algunos casos se habla también de micelas monomoleculares²² que, como su nombre indica, están formadas por una única molécula (en general grande) y, como consecuencia, no se pueden considerar asociaciones, al menos intermoleculares.

En el caso de las asociaciones cerradas existe una concentración en la cual determinadas propiedades físicas del sistema (como la tensión superficial, la intensidad de la luz dispersada o la variación de la presión osmótica, por ejemplo) sufren un cambio brusco. Esta concentración, denominada concentración micelar crítica (CMC), sería la concentración a la cual las micelas pueden ser detectadas experimentalmente por la técnica empleada para su estudio. Esta propiedad es fenomenológica y, en principio, irrelevante desde el punto de vista termodinámico. Para explicar la existencia de dicha concentración se puede recurrir a dos teorías en esencia bien distintas, aunque finalmente conduzcan a la existencia de una concentración singular: la teoría de separación de fases y la teoría del pseudoequilibrio químico²⁴. La primera considera cada micela como una microfase dispersa en el disolvente. Esto sólo sucede cuando la concentración de las moléculas en disolución es mayor a una dada, la concentración micelar crítica. Todas las moléculas que excedan a las que pueden existir en disolución se unirán para formar micelas (fenómeno análogo a la solubilidad de una sal en agua). Para cualquier concentración total mayor a la CMC, la concentración de moléculas no asociadas será igual a la CMC. El principal inconveniente de esta teoría es que no explica el motivo por el que las diferentes microfases no se unen para dar una única fase. La segunda teoría nace de la aplicación de la Ley de Acción de Masas al equilibrio entre unímeros y micelas:

$$K_{i,\tilde{n}} = \frac{U_{\tilde{n}}}{[U_1]^{\tilde{n}}} \quad (2)$$

Esta teoría no es capaz de explicar por qué el número de asociación es precisamente \tilde{N} , pero sí predice la existencia de micelas incluso a concentraciones por debajo de la concentración micelar crítica (algo que explicaría determinados fenómenos como, por ejemplo, el que pueda producirse una polimerización en emulsión trabajando con concentraciones de tensoactivo menores a la CMC). Por otro lado, la concentración de moléculas libres variará con la concentración total de soluto, pero lo hará de forma muy reducida si \tilde{N} es suficientemente grande.

Para determinar a que tipo de modelo se ajusta un determinado sistema se pueden utilizar las técnicas experimentales absolutas, como por ejemplo la osmometría de membrana o la difusión de luz estática. Estas técnicas permiten obtener representaciones tipo $M^{-1} = f(\text{concentración})$, que son diferentes para la asociación abierta y la cerrada. En las asociaciones cerradas no se detectan micelas para concentraciones menores a la CMC, por lo que existe una primera zona lineal correspondiente a los unímeros sin asociar. Por encima de la CMC las micelas que comienzan a ser detectables, aumentan en su número con la concentración. Como consecuencia del desplazamiento en el equilibrio unímero/micela, se produce un aumento en el valor del peso molecular promedio del sistema, disminuyendo el valor de M^{-1} con la concentración. Para concentraciones suficientemente altas, la concentración de unímeros puede despreciarse frente a la de micelas, por lo que vuela a aparecer una dependencia lineal cuya extrapolación conducirá, en este caso, a los parámetros de las propias micelas. Esta última zona podrá presentar pendiente positiva o nula, según se trate de un disolvente relativamente bueno o de un disolvente theta. En la Figura 2 se muestra como ejemplo el diagrama obtenido para un copolímero de poliestireno-bloque-poli(etileno/propileno) en una mezcla binaria n-dodecano/1,4-dioxano (40:60), a 25,0°C²⁵. En esta figura pueden observarse las dos primeras zonas del diagrama antes explicado (luego se trata de una asociación cerrada), pero no se aprecia todavía la tercera (la concentración

máxima es demasiado baja para ello), por lo cual dicho diagrama no permite obtener parámetros moleculares de las micelas, pero sí la CMC. Las asociaciones abiertas, en cambio, no presentan ninguna CMC. Esto da como resultado la desaparición de la zona primera de la anterior figura, es decir, la correspondiente a los unímeros. Por otro lado, dado que el número de asociación medio no es constante y aumenta con la concentración, tampoco existe una zona final recta, por lo que, en resumen, no podemos obtener información de forma simple sobre parámetros moleculares (peso y tamaño) de las estructuras formadas. La zona central de ambos diagramas es similar y en la práctica obtener un diagrama completo como el antes indicado para una asociación cerrada es difícil, por lo que ambos tipos de asociación pueden confundirse fácilmente. Las concentraciones micelares críticas de disoluciones pueden determinarse experimentalmente a partir de cambios en propiedades físicas, como la luz dispersada, tensión superficial²⁶, presión osmótica²⁷, conductividad eléctrica, etc. Con cualquiera de ellas será necesario realizar series de medidas de la magnitud estudiada a diferentes concentraciones y a temperatura constante; el valor de la CMC será aquel en el que exista una transición entre una zona con unímeros y micelas y otra sólo con unímeros.

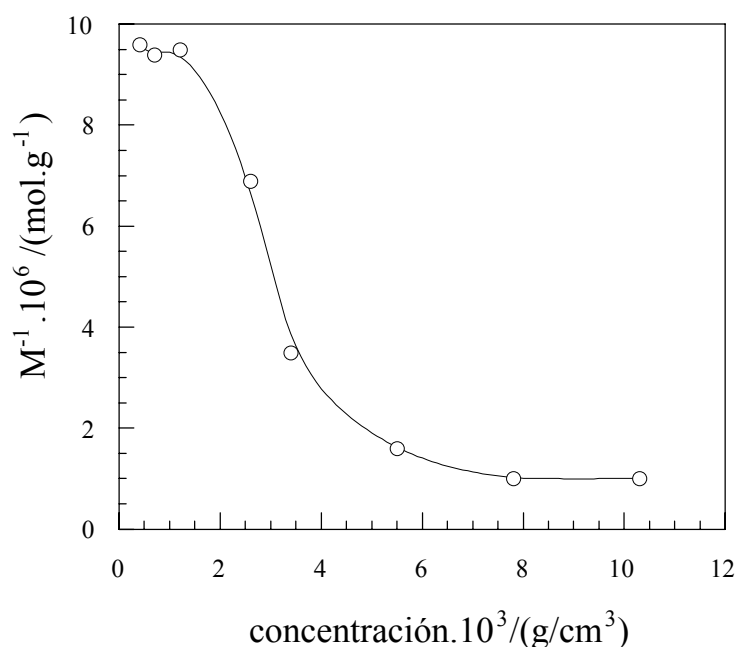


Figura 2. Dependencia del inverso del peso molecular aparente (determinado por difusión de luz estática) con la concentración para un copolímero PS-bloque-Poli(etileno/propileno) (35% PS, $M_w = 105.000 \text{ g/mol}$) en una mezcla n-dodecano/1,4-

dioxano (40/60%) a 25,0°C.

También pueden distinguirse ambos modelos a partir de la dependencia de alguna de esas magnitudes físicas (intensidad de la luz difundida, presión osmótica, etc....) con la temperatura a concentración constante. La Figura 3 muestra la variación de la intensidad de la luz difundida con la temperatura para una disolución de un copolímero PS-bloque-PEP en un mezcla 5-metil-2-hexanona/2-pentanol (90/10) (concentración $2,65 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$). Como puede apreciarse, existen, de nuevo, tres zonas diferentes. Estas zonas corresponden a las tres mencionadas antes para los diagramas $M^{-1} = f(\text{concentración})$. La de baja intensidad dispersada (en este caso a las temperaturas más altas), sería la de los unímeros (que antes aparecía en el diagrama $M^{-1}(c)$ a bajas concentraciones). La zona con mayor intensidad (a las menores temperaturas), corresponde ahora a las micelas (aparecía a altas concentraciones en las representaciones $M^{-1}(c)$). La zona central, como en el caso anterior, corresponde a las condiciones (temperatura o concentración) en las que el equilibrio unímero/micela no se haya completamente desplazado hacia ninguno de los extremos.

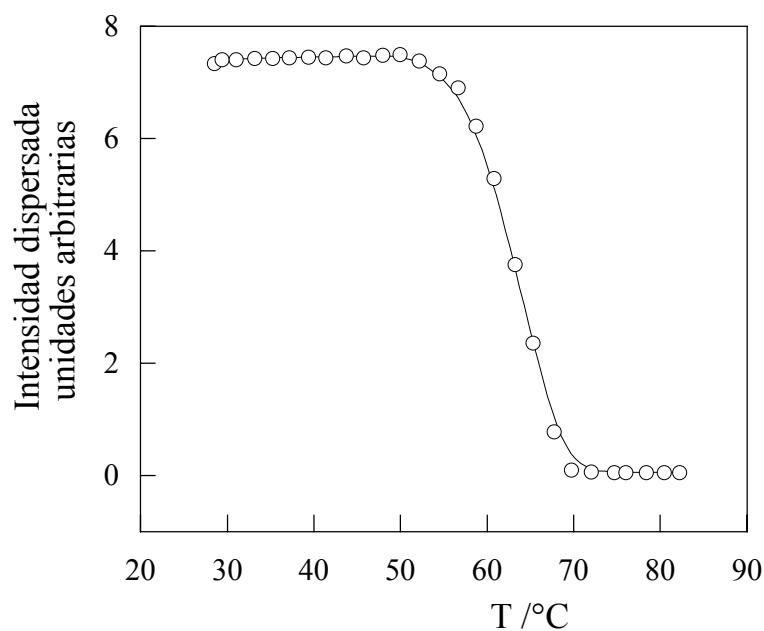


Figura 3. Variación con la temperatura de la intensidad de luz dispersada a 45° por una disolución de un copolímero poliestireno-bloque-poli(etileno/propileno) en una mezcla 5-

metil-2-hexanona/2-pentanol (90/10%). Concentración de copolímero = $2,65 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

En esta figura, tanto la zona primera como la última pueden ajustarse a rectas, cuyas pendientes suelen ser casi nulas, en especial para el tramo correspondiente a las micelas. El límite entre la zona de los unímeros y la zona de transición (marcado con una flecha en la figura) sirve para definir la temperatura micelar crítica (o TMC, que es aquella en la que las micelas comienzan a ser detectables experimentalmente para una determinada concentración). El equipo de investigación del Profesor Price^{29,30} ha demostrado con sus investigaciones sobre la termodinámica de micelización de copolímeros en bloque en disolventes orgánicos que experimentalmente resulta más apropiado llevar a cabo estudios en los cuales la concentración se mantiene constante, midiéndose la propiedad elegida en función de la temperatura y obteniéndose así la TMC. Esto es así ya que resultan equivalentes las parejas T/CMC y TMC/concentración.

Existen otras muchas técnicas no absolutas gracias a las cuales también podemos deducir si en un sistema se produce una asociación cerrada o no, aunque no nos proporcionen el valor de una CMC. Por lo general, esto puede hacerse si la técnica es capaz de determinar la polidispersidad de las partículas existentes en el medio. Estas partículas deberán ser de uno o dos tamaños distintos, correspondientes a micelas (si nos encontramos muy por encima de la CMC) y a unímeros (si la concentración es superior a la CMC). En cualquier caso, las micelas deben presentar polidispersidades muy bajas. Basándose en ello se puede sacar, además de información estructural muy importante, conclusiones sobre el modelo de asociación existente mediante el empleo de técnicas como la difusión de luz dinámica (DLS o QELS)^{31,32}, la cromatografía de exclusión molecular (SEC)^{32,33} la microscopía electrónica (TEM y SEM)^{30,34,35}, por ejemplo. La ultracentrifugación³⁵⁻³⁷, aunque en principio se trata de una técnica absoluta, también puede proporcionar información similar a partir del análisis

de la función de distribución de tamaños de partículas.

Tras conocer cuales son las técnicas que nos permiten elucidar cual es el tipo de asociación existente en el sistema, así como magnitudes críticas del proceso de micelización, ya podemos pasar al análisis termodinámico. Como en todos los procesos químicos, para que el fenómeno se produzca de forma espontánea la variación de la energía libre de Gibbs debe de ser negativa; es decir: el balance entre las contribuciones entálpica y entrópica deberá ser favorable. La primera de ellas está relacionada con la energía de las interacciones puestas en juego en el proceso (fundamentalmente intermoleculares), mientras que la segunda lo está con los parámetros estadísticos relacionados a su vez con el grado de orden existente en el sistema (número de microestados posibles asociados a una determinada energía). Cuando se analizan disoluciones, el balance de ambas contribuciones lleva, frecuentemente, a la dispersión molecular del soluto en el seno del disolvente, pero en otros esto no es posible. En tales casos el compuesto sufrirá fenómenos de asociación, que pueden acabar en una precipitación dependiendo de las condiciones existentes. Sin embargo, cuando la estructura química del soluto es apropiada (posee dos partes con comportamientos químicos bien distintos) y el líquido dispersante es buen disolvente para una de las partes y malo para la otra, se pueden formar micelas gracias a la tendencia a la precipitación de una de las partes de la molécula frente a la tendencia a la disolución de la otra. Si ambas partes pertenecieran a diferentes moléculas, se produciría una precipitación de los componentes no solubles, quedando los solubles disueltos de forma normal. Sin embargo, la existencia de esa fuerte unión entre ambas (enlaces químicos) impide que se produzca la separación o precipitación selectiva. Como las interacciones de la parte no soluble con el disolvente presentan un balance energético desfavorable, el sistema tenderá a una reorganización de las moléculas del medio. Esta reorganización consistirá en la unión de las partes no solubles entre sí -con lo que se evitan los contactos de esa parte con el disolvente y se reduce la componente desfavorable de la energía- quedando alrededor de esta zona otra formada por la parte soluble. La corteza quedará en contacto con el disolvente, lo que propicia dos efectos: la protección del núcleo interior frente al disolvente y el aumento en las interacciones de la parte soluble con el disolvente,

acompañados por un desprendimiento de energía. El resultado final es la dispersión del compuesto en el disolvente, pero no en partículas monomoleculares y por tanto, en realidad no se trata de una verdadera disolución sino más bien de una dispersión de propiedades especiales. Por lo tanto, el fenómeno se produce como resultado de dos fuerzas opuestas; una de ellas atractiva (entálpica) dirigida hacia la asociación de micelas y otra repulsiva (entrópica) que previene el crecimiento de ellas hasta una fase macroscópica.

En la bibliografía pueden encontrarse diferentes ecuaciones que relacionan matemáticamente las diferentes variables de un proceso de asociación. Aquí nos limitaremos a presentar dos de las más importantes:

$$\ln(\text{CMC}) \approx -\frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ \approx RT \cdot \ln(\text{CMC}) \quad (4)$$

válidas para micelizaciones con números de asociación altos ($\bar{n} > 50$) en la zona próxima a la CMC y si \bar{n} no depende de la temperatura³⁸, (es decir, cuando el número de asociación pueda considerarse constante en un intervalo de temperaturas dado).

Del análisis de esas ecuaciones podemos deducir que de la dependencia de la CMC (expresada en moles.L⁻¹) con la temperatura o de la dependencia de la TCM con la concentración, gracias a la equivalencia de las parejas T/CMC y TMC/concentración, podremos obtener las principales magnitudes termodinámicas estándar (por mol) del proceso de micelización: la entalpía (ΔH°), la entropía (ΔS°) y la energía libre de Gibbs (ΔG°). La representación más habitual es del tipo $\ln(c)$ en función del inverso de la TMC, que se ajusta a una recta cuya pendiente nos proporciona el valor de la entalpía estándar de micelización y que permite determinar el valor de la energía libre de Gibbs a una determinada temperatura a partir del valor de $\ln(c)$ a dicha temperatura (véase Figura 4).

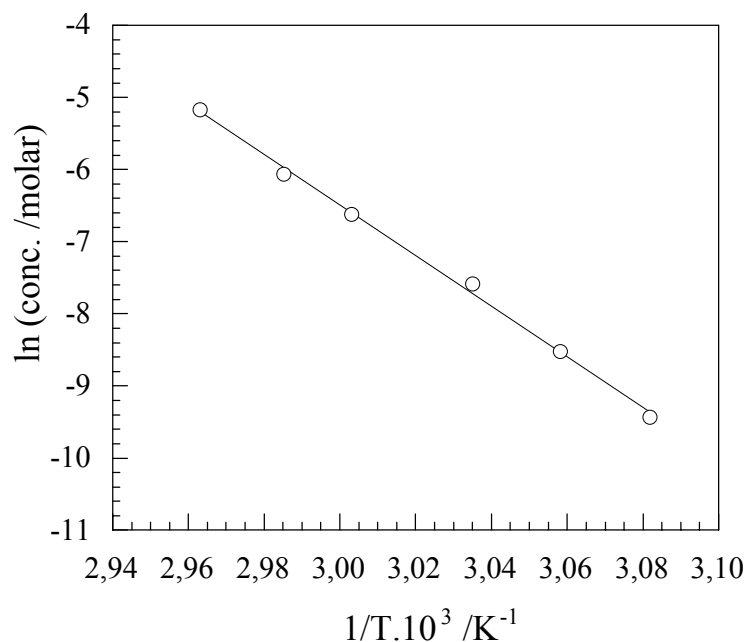


Figura 4. Representación del logaritmo natural de la concentración, $\ln(c)$, en función del inverso de la temperatura micelar crítica para un sistema PS-bloque-PEP/5-metil-2-hexanona.

Aunque desde el punto de vista termodinámico medidas directas de calorimetría³⁹⁻⁴¹ resultarían más adecuadas para la determinación de ΔH° , Price et al. han demostrado que el valor de la entalpía de micelización de un copolímero de poliestireno-bloque-poliisopreno en n-hexadecano obtenido a partir de la dependencia de la TMC con la concentración⁴² está en buena concordancia con el obtenido mediante microcalorimetría⁴³, por lo que se puede considerar al primero como un método válido. De igual forma, ese mismo grupo de investigación encontró que los valores de ΔH° del proceso de micelización de un copolímero de poliestireno-bloque-poli(etileno/propileno) en n-decano obtenidos empleando dos técnicas diferentes (la osmometría de membrana²⁷ y la difusión de luz estática²⁹) tenían una diferencia inferior al error experimental (-130 y -141 kJ.mol⁻¹). Los valores de ΔG° obtenidos son menores cuando se emplea la osmometría como técnica experimental frente a la difusión de luz estática ($\Delta G^\circ_{80^\circ\text{C}}$ -43,5 y -41,5 kJ.mol⁻¹), como consecuencia de la menor sensibilidad de las técnicas absolutas basadas en propiedades termodinámicas comparadas con la difusión de luz estática.

La mayor parte de los estudios termodinámicos que se han realizado sobre copolímeros sintéticos en disolventes orgánicos han sido realizados por los grupos de investigación de Katime y Price. La Tabla 1 muestra algunos de los valores de las magnitudes termodinámicas fundamentales obtenidos por ambos grupos. Una de las conclusiones más importantes de sus trabajos en conjunto es el que la micelización de los copolímeros de bloques en disolventes orgánicos se produce como consecuencia del carácter exotérmico del proceso. La contribución de la entalpía a micelización es favorable debido a la sustitución de las interacciones segmento de polímero no soluble/disolvente por interacciones polímero/polímero y disolvente/disolvente. En cambio, la entropía contribuye de forma negativa, como cabe esperar de un proceso en el que aumenta el grado de orden del sistema. Este hecho hace que la estabilidad de las micelas descienda con la temperatura o, lo que es lo mismo, que a mayores temperaturas existan menores CMC. Esta situación es bien distinta a la micelización de moléculas (surfactantes o copolímeros) en agua, fenómeno en el que es la contribución de la entropía la principal responsable del fenómeno. En tales sistemas, la entropía del sistema aumenta como consecuencia de la ruptura de las asociaciones de moléculas de agua que acompaña al fenómeno de la micelización. Como puede observarse en la Tabla 1, los valores de $-T\Delta S^\circ$ son positivos (o negativos los de ΔS°) para todos los sistemas copolímeros/disolvente orgánico, sucediendo lo contrario para los sistemas copolímero/agua, de forma similar a lo que ocurre con sistemas surfactante/agua^{39,40}. Este hecho nace de la pérdida de entropía combinatorial debida a que las moléculas de copolímero están menos solvatadas cuando forman parte de estructuras micelares en comparación al estado no asociado.

Tabla 1. Parámetros termodinámicos para la micelización diferentes sistemas copolímero/disolvente.

SISTEMA Copolímero/	M _w g.mol ⁻¹	Comp. %	Técnica	ΔH	ΔS	T	ΔG	-TΔS	Ref.
					kJ.mol ⁻¹		°C		kJ.mol ⁻¹
Disolvente									
PS-bloque-PI/									
n-hexadecano	24600	28,5%PS	LS	-41	-	-	25	-22	18 (41)
				-	-	-	40	-21	19 (43)
			C	-44	-	-	-	-	- (42)
	46000	18,8%PS	LS	-74	-	-	40	-24	49 (43)
	26800	48,5%PS	LS	-86	-	-	40	-32	55 (43)
	54200		LS	-115	-	-	40	-30	85 (43)
N,N'-DMA	43000	81%PS	LS	-153	-	86	-36	117	(44)
PS-bloque-PEP/									
n-decano	106000	38,5%PS	O	-130	-	-	86	-42	88 (26)
	106000	38,5%PS	LS	-141	-	-	80	-41	100 (28)
	168000	34,1%PS	LS	-181	-	-	80	-43	138 (29)
	130000	28,6%PS	LS	-103	-	-	80	-42	61 (29)
n-hexano	105000	34%PSLS		-52	-0,01	85	-48	-	(27)
				-	-	-	25	-49	3 (27)
n-heptano				-94	-0,14	85	-42	-	(27)
				-	-	-	25	-51	43 (27)
n-octano				-157	-0,33	85	-38	-	(27)
				-	-	-	25	-58	99 (27)
n-decano				-159	-0,33	85	-41	-	(27)
				-	-	-	25	-61	98 (27)
n-dodecano				-160	-0,32	85	-45	-	(27)
				-	-	-	25	-64	96 (27)
n-hexadecano				-	-	-	85	<-52	- (27)
n-dodecano/1,4-dioxano (80:20)				-97	-0,21	85	-23	-	(45)
				-	-	-	25	-36	- (45)
n-dodecano/1,4-dioxano (70:30)				-79	-0,17	85	-17	-	(45)
				-	-	-	25	-27	- (45)
n-dodecano/1,4-dioxano (40:60)				-109	-0,27	85	-11	-	(45)
				-	-	-	25	-27	- (45)
n-dodecano/1,4-dioxano (20:80)				-277	-0,72	85	-20	-	(45)
				-	-	-	25	-63	- (45)

n-dodecano/1,4-dioxano (10:90)				-416	-1,06	85	-36	-	(45)
				-	-	25	-100	-	(45)
1,4-dioxano				-	-	85	<-58	-	(45)
n-octano	145000	26%PSLS	-186	-0,41	85	-40	-		(46)
				-	-	25	-65	-	(46)
5-metil-2-hexanona				-320	-0,83	85	-22	-	(46)
				-	-	25	-72	-	(46)
n-octano	105000	35%PSLS	-139	-0,27	85	-41	-		(46)
				-	-	25	-57	-	(46)
5-metil-3-heptanona				-	-	25	>-25	-	(47)
4-heptanona				-284	-0,86	25	-29	255	(47)
2-pentanona				-190	-0,39	25	-74	-	(47)
3-pentanona				-318	-0,81	25	-75	242	(47)
2-butanona				-	-	85	<-49	-	(47)
4-metil-2-pentanona				-323	-0,82	25	-78	245	(47)
5-metil-2-hexanona				-292	-0,78	85	-12	-	(47)
				-	-	25	-58	233	(47)
5-metil-2-hexanona/2-pentanol									
95:5				-293	-0,78	25	-61	-	(48)
90:10				-268	-0,70	25	-61	-	(48)
85:15				-312	-0,82	25	-69	-	(48)
4-metil-2-pentanona/2-clorobutano									
90:10				-300	-0,79	25	-63	-	(31)
80:20				-290	-0,79	25	-53	-	(31)
70:30				-254	-0,72	25	-39	-	(31)
60:40				-227	-0,66	25	-30	-	(31)
PS-PEB-PS/									
4-metil-2-pentanona	60700	30% PS	LS	-216	-0,52	25	-62		(30)
						85	-30		(30)
	87300	32% PS	LS	-204	-0,45	25	-69		(30)
						85	-41		(30)
	260000	30% PS	LS	-	-	85	-50		(30)
POE-n-alquil éter/									
agua	1370	11% alquil		10,9	-	35	-24,6	-35,5	(34)
	1430	14,7% alquil		16,9	-	35	-26,8	-43,7	(34)
	1470	17% alquil		24,5	-	35	-28,8	-53,3	(34)
	1510	19,2% alquil		32,0	-	35	-30,2	-62,2	(34)
	1570	22,3% alquil		39,4	-	35	-31,4	-70,8	(34)

LS: difusión de luz estática, O: Osmometría de membrana y C: calorimetría

Los valores de las magnitudes termodinámicas estándar de micelización pueden relacionarse con parámetros estructurales de las micelas, en particular con el número de asociación. Quintana et al. han correlacionado los valores obtenidos para copolímeros de poliestireno-bloque-poli(etileno/propileno) en n-alcanos²⁸ (disolventes selectivos del polietileno/propileno), cetonas⁴⁸ (disolventes selectivos del poliestireno), mezclas cetona/buen disolvente³² (disolventes selectivos del poliestireno), mezclas cetona/precipitante⁴⁹ (disolventes selectivos del poliestireno) y mezclas n-dodecano/1,4-dioxano⁴⁶ (disolventes selectivos del polietileno/propileno y poliestireno, respectivamente). En general, se ha comprobado que es la entropía de micelización la más influenciada por el número de asociación -o peso molecular- de las micelas; cuanto mayor es el número de asociación, más negativa es la variación de la entropía.

Este mismo grupo ha estudiado la influencia del disolvente en la termodinámica del proceso y comprobado que dentro de una misma familia de disolventes (disolventes selectivos del mismo bloque) no se producen variaciones significativas en el valor de la entalpía y entropía de micelización^{28,48}, a no ser que intervengan fenómenos de solvatación preferencial del núcleo, como sucede con algunos disolventes puros (n-hexano/PS o n-heptano/PS)²⁸. También han analizado la micelización de un copolímero poliestireno-bloque-poli(etileno/propileno) en mezclas 1,4-dioxano:n-dodecano (disolventes selectivos inversos) de composición variable⁴⁶. En ellas se aprecian valores, tanto de ΔH° como de ΔS° , menores (en valor absoluto) para las composiciones intermedias, ya que esos medios favorecen que el núcleo de la micelas pueda absorber mayor cantidad de moléculas de disolvente (absorción preferencial del disolvente minoritario). Similar resultado fue el que obtuvieron al analizar la micelización de un copolímero similar en mezclas 4-metil-2-pentanona/2-clorobutano (disolvente selectivo del PS/buen disolvente de ambos bloques), siendo de nuevo la absorción preferencial del disolvente minoritario por parte del núcleo micelar la explicación más plausible³². Sin embargo, cuando estudiaron la micelización de ese copolímero en mezclas 5-metil-2-hexanona/2-pentanol⁴⁹ (disolvente selectivo del PS/precipitante de ambos bloques),

comprobaron como en ese caso apenas variaban la entalpía y la entropía de micelización, aunque si lo hacían parámetros estructurales (fundamentalmente el número de asociación). En tal sistema a priori no cabe pensar en fenómenos de absorción preferencial, por lo que parece normal el que ni ΔH° ni ΔS° disminuyan al aumentar el contenido del alcohol. De todas formas hay que hacer notar que cuando se analiza la micelización en mezclas binarias de líquidos, la energía libre de Gibbs no se relaciona exclusivamente con el proceso de micelización, sino que los valores obtenidos tienen en cuenta otros fenómenos como las solvataciones preferenciales, por lo que los resultados obtenidos siempre deben ser tratados con precaución.

Otro parámetro muy importante en la micelización es la estructura del copolímero, por lo que ha sido objeto de atención en diversas ocasiones. Price et al. han estudiado diversos sistemas poliestireno-bloque-poliisopreno/n-hexadecano⁴⁴ y poliestireno-bloque-poli(etileno/propileno)/n-decano^{29,30}, variando el peso molecular y la composición de los copolímeros. En sus estudios han encontrado grandes variaciones al comparar los diferentes copolímeros. En la mayoría de los casos estas variaciones pueden relacionarse con las interacciones puestas en juego en el proceso, relacionadas éstas a su vez con la proporción del bloque que forma parte del núcleo y, sobre todo, con los parámetros de interacción, χ , del sistema. Los autores proponen analizar los valores de las variaciones de las magnitudes termodinámicas por gramo de unidad repetitiva del núcleo y no por mol de copolímero, ya que lo primero resulta más apropiado a efectos de comparación. De forma similar, Quintana et al. estudiaron la influencia de las longitudes de cada bloque en el proceso de micelización, empleando dos copolímeros de poliestireno-bloque-poli(etileno/propileno), con igual longitud de bloque de poliestireno pero diferentes bloques de poli(etileno/propileno), en disoluciones de n-octano y 5-metil-2-hexanona⁴⁷. Encontraron que, cuanto mayor es el tamaño del bloque no soluble, mayores son las variaciones de entalpía y entropía, ambas de signo negativo.

Aunque la mayor parte de los trabajos publicados se centran en el análisis de micelas formadas por copolímeros dibloques, en los últimos años se está comenzando a prestar

atención también a la termodinámica de la micelización de sistemas más complejos. Así, Villacampa et al. analizaron la micelización de tres copolímeros tribloques de poliestireno-bloque-poli(etileno/butileno)-bloque-poliestireno (con parecida composición química, aproximadamente el 30% de PS- pero diferente peso molecular) en 4-metil-2-pentanona (disolvente del PS que constituye los bloques laterales de la cadena macromolecular del copolímero y precipitante del bloque central de PEB). Comprobaron como la energía libre de Gibbs estándar de micelización aumentaba paralelamente al peso molecular del copolímero, mientras la entalpía permanecía prácticamente constante, siendo su valor sensiblemente menor que el obtenido para un copolímero dibloque en igual disolvente. Esto último se debe al hecho de que la estructura del copolímero impide la formación de micelas de tamaño similar a las formadas por copolímeros dibloques, lo que necesariamente significa una disminución en el número de asociación y, como consecuencia, en los valores absolutos de las entalpías y entropías de micelización estándar.

En otro de sus trabajos Quintana et al. analizaron la micelización de un copolímero en presencia de un homopolímero insoluble⁵⁰. El polímero insoluble queda recogido en el núcleo micelar, pero esto no va acompañado de una variación en las temperaturas micelares críticas - en comparación con las obtenidas en ausencia del homopolímero- o, lo que es lo mismo, no afecta a las magnitudes termodinámicas de micelización. La explicación de este hecho podría estar relacionada con el aumento de la solubilidad del homopolímero en la zona de temperaturas próximas a la TMC, lo que permitiría que las moléculas retenidas en el interior de la micelas comiencen a salir de ella antes de su ruptura.

DINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE MICELIZACIÓN

El equilibrio molécula-micela representa un proceso dinámico en el cual las moléculas de copolímero se mueven a una determinada velocidad entre los estados de unímero y micelar. La dinámica de este equilibrio se ha analizado mezclando dos tipos de micelas de diferentes masas molares y tamaños y siguiendo la aparición de micelas mixtas. Utilizando métodos de velocidad de sedimentación, Tian et al.⁵¹ mezclaron dos tipos de micelas con diferentes

coeficientes de sedimentación y siguieron la formación de micelas híbridas con un coeficiente de sedimentación intermedio. La velocidad de hibridación dependía fuertemente de la arquitectura molecular de ambos copolímeros y de las propiedades termodinámicas del disolvente. En muchos casos esta velocidad era imperceptible y podía incluso pararse cuando el disolvente era muy precipitante del bloque del copolímero que formaba el núcleo de la micela. El equilibrio se establece más rápidamente en el caso de los copolímeros dibloques que en el de los tribloques. En este último caso, los bloques que forman el núcleo de la micela pueden estar enredados y la velocidad de migración de la molécula de copolímero se verá ralentizada durante el proceso de desenredo. Los autores sugieren que la formación de micelas mixtas se desarrolla mediante un intercambio de las moléculas de copolímero entre las micelas más pequeñas y las más grandes ya que los dos perfiles iniciales de concentración se aproximan entre sí a lo largo del tiempo.

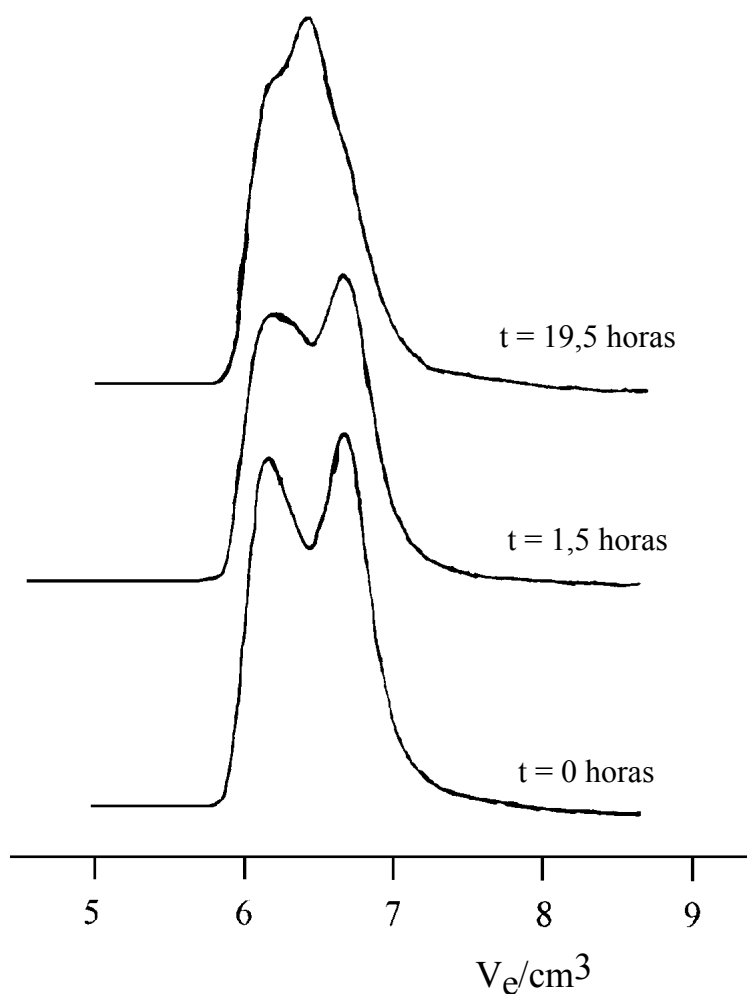


Figura 5. Cromatograma de dos copolímeros poliestireno-b-poli(etileno/propileno) diferentes obtenido en 4-metil-2-pentanona, a 25°C.

La evolución de una disolución conteniendo dos tipos de micelas se ha analizado también mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC)⁵². Inicialmente los cromatogramas mostraban dos picos que correspondían a ambos tipos de micelas puras. A medida que transcurría el tiempo, un nuevo pico aparecía a un volumen de elución intermedio y llegaba a ser predominante al cabo de 20 horas desde el momento de la mezcla. Al mismo tiempo los picos correspondientes a las micelas puras se hacían más pequeños. Estos resultados indicaban que tres especies micelares coexistían en la disolución durante el primer período después de la mezcla, sugiriendo que en este caso la comicelización se desarrollaba mediante la disociación de las micelas puras y la asociación de las moléculas de ambos copolímeros para formar micelas híbridas uniformes (véase figura 5).

CINÉTICAS DE MICELIZACIÓN Y DISOCIACIÓN

Aunque existen numerosos estudios sobre la cinética de micelización de detergentes y tensioactivos en agua, los datos cinéticos sobre la formación de micelas de copolímeros de bloque son escasos. Bednar et al.⁵³ estudiaron las velocidades de formación y disociación de micelas de copolímeros dibloque AB y tribloque ABA, siendo A un poliestireno y B un polidieno hidrogenado, empleando el método de flujo retenido ("*stopped flow*") con un detector de difusión de luz estática. La formación de micelas se provocó mezclando una disolución molecular en un buen disolvente (1,4-dioxano/n-heptano, 60/40) con un disolvente selectivo del poliestireno (1,4-dioxano), de modo que la mezcla final de disolventes fuese un precipitante selectivo de los bloques de polidieno hidrogenado. La disociación de las micelas se realizó mezclando una disolución micelar (1,4-dioxano) con un disolvente selectivo inverso (n-heptano) de modo que la mezcla final de disolventes era termodinámicamente buena para ambos bloques. El tiempo de relajación encontrado para la formación de las micelas era del orden de decenas de milisegundo para ambos tipos de copolímero. Por otra parte, el tiempo de

relajación para la disociación de las micelas del copolímero dibloque era menor de 1 ms, mientras que para el tribloque era superior a 100 ms.

A partir de estos resultados y de la forma de las curvas intensidad-tiempo, los autores interpretan que la formación de las micelas se produce en dos etapas. En una primera, los bloques insolubles se encogen y las moléculas del copolímero se juntan. En una segunda etapa, los bloques situados en el núcleo se ordenan logrando conformaciones de baja entropía. En el caso de copolímeros tribloques, los bloques del núcleo pueden estar enredados. En el proceso de disociación, la primera etapa consiste en una entrada rápida de moléculas de disolvente en el núcleo de la micela y en una segunda etapa, se produce la separación de las moléculas del copolímero. La disociación de las micelas del copolímero tribloque es lenta debido al proceso de desenredo.

PARÁMETROS ESTRUCTURALES

MASA MOLAR, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES HIDRODINÁMICAS

La difusión de luz clásica o estática, SLS, ha sido la técnica más ampliamente utilizada en el estudio de las micelas de copolímeros de bloque. Cuando la concentración micelar crítica es muy baja comparándola con las concentraciones de las disoluciones utilizadas para realizar las medidas, la influencia del equilibrio molécula-micela sobre los resultados experimentales es despreciable. En estos casos, la determinación de la relación de Rayleigh sobre un intervalo de concentraciones y ángulos de difusión suministra información sobre la masa molar, tamaño y forma de las micelas.

Si las moléculas libres de copolímero están presentes con una concentración importante, la difusión de luz estática da, a una concentración de copolímero finita, únicamente una masa molar aparente

$$M_w^{\circ} = (M_w)_u \cdot w_u + (M_w)_m \cdot w_m$$

donde los subíndices u y m se refieren a unímeros y micelas, respectivamente y W son las fracciones en peso. Si se conoce la masa molar del copolímero, $(M_w)_u$ y las fracciones en peso se determinan mediante métodos de velocidad de sedimentación o difusión de luz dinámica, se puede calcular la masa molar de la micela, $(M_w)_m$.

Si los copolímeros son heterogéneos en cuanto a su composición química y sus bloques presentan índices de refracción significativamente diferentes, la difusión de luz estática únicamente permite obtener una masa molar aparente. El radio de giro de las micelas, determinado a partir de la representación de Zimm, es aparente prácticamente siempre, puesto que el núcleo y la corteza de la micela tienen generalmente diferentes incrementos del índice de refracción.

A menudo el tamaño micelar se caracteriza mediante el radio hidrodinámico, R_h . Generalmente esta magnitud se determina a partir de medidas de difusión de luz dinámica, DLS. Cuando es insignificante la cantidad de cadenas libres en la disolución, la función de correlación se puede representar mediante una única función de caída exponencial y el coeficiente de difusión traslacional es calculado directamente del tiempo de decaimiento. Considerando las micelas como esferas hidrodinámicamente equivalentes, el radio hidrodinámico se puede determinar a partir del coeficiente de difusión traslacional extrapolado a dilución infinita, D_0 , y de la conocida ecuación de Stokes-Einstein

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0}$$

donde k_B , T y η son la constante de Boltzmann, la temperatura absoluta y la viscosidad del disolvente.

Cuando la disolución micelar contiene una cantidad significativa de cadenas de copolímero libres, la distribución de tamaño de las partículas existentes en la disolución se puede obtener a partir de la inversión de Laplace de la función de autocorrelación intensidad-intensidad medida. En general la función de distribución muestra dos picos que corresponden a las moléculas libres y a las micelas (véase Figura 6).

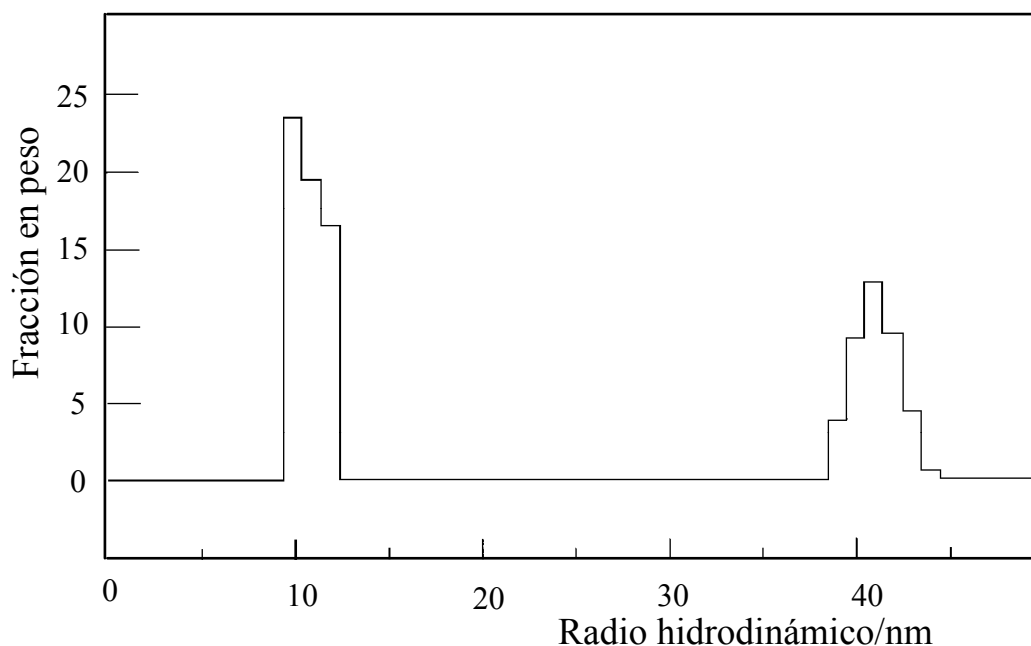


Figura 6. Histograma de la función de distribución obtenida por difusión de luz dinámica para un copolímero poliestireno-b-poli(etileno/propileno) en 4-heptanona, a 25,0°C.

El radio hidrodinámico de las micelas también se puede determinar mediante cromatografía de exclusión molecular, SEC, utilizando un calibrado universal de las columnas. Finalmente, esta magnitud también se puede calcular a partir de medidas de difusión de luz estática y viscosidad, SLS+V, aplicando el modelo de la esfera hidrodinámicamente equivalente de acuerdo con la relación de Einstein

$$R_h^3 = \frac{3}{10\pi N_A} [\eta] M$$

donde M y $[\eta]$ son la masa molar y la viscosidad intrínseca de las micelas y N_A es el número de Avogadro.

La validez de los tres métodos para determinar el radio hidrodinámico de las micelas ha sido constatada experimentalmente⁵⁴ para dos copolímeros tribloque poliestireno-bloque-poli(etileno/butileno)-bloque-poliestireno en 4-metil-2-pentanona a 25,0°C. Para el copolímero SEBS1 ($M_w = 60.700 \text{ g.mol}^{-1}$, 30% poliestireno) se obtuvieron los siguientes valores: 24,9 (DLS), 23,4 (SEC) y 23,4 (SLS+V). Para el segundo copolímero, SEBS3 ($M_w = 260.000 \text{ g.mol}^{-1}$, 30% poliestireno), los valores obtenidos fueron: 34,9 (DLS), 31,7 (SEC) y 35,5 (SLS+V). Los valores obtenidos eran muy similares.

La estructura interna de las micelas se puede estudiar mediante difusión de rayos X a pequeño ángulo, SAXS. El radio del núcleo se determina a partir de la posición del máximo en la curva de difusión. Una vez conocido el radio de giro de la micela, el radio del núcleo de la misma y los contrastes de difusión del núcleo y la corteza de la micela respecto al disolvente, se puede calcular el radio geométrico de la micela y el grosor de la corteza. Tuzar et al.⁵⁵ encontraron una buena concordancia entre el radio geométrico calculado por SAXS y el hidrodinámico determinado por DLS, indicando que las micelas en disoluciones diluidas se comportan hidrodinámicamente como esferas rígidas.

Mediante difusión de luz estática también se pueden determinar el radio del núcleo y el espesor de la corteza, utilizando un disolvente selectivo isorrefractivo para uno de los dos bloques del copolímero (bien la corteza o el núcleo de la micela se hacen invisibles). Tanaka et al.⁵⁶ estudiaron las micelas formadas por el copolímero poliestireno-bloque-polimetacrilato de metilo en p-xileno, que es un disolvente selectivo del poliestireno e isorrefractivo y disolvente theta del polimetacrilato de metilo. La función $P(\theta)$ calculada para el modelo en forma de estrella se ajustaba muy bien a la experimental. Utiyama et al.⁵⁷ han realizado medidas de difusión de luz estática de un copolímero poliestireno-bloque-polimetacrilato de metilo en mezclas de tolueno/alcohol furfurilo. Ambos disolventes son buenos e

isorrefractivos para el polimetacrilato de metilo pero el alcohol es un precipitante del poliestireno. A partir de la forma de la función de difusión, los autores concluyeron que inicialmente los bloques de poliestireno forman un núcleo de forma anisótropa pero los núcleos de micelas grandes presentan la forma de esferas densas.

Entre los factores que más influyen en la estructura de las micelas y en su comportamiento en disolución se encuentran la estructura, la composición y la masa molar del copolímero.

Los diferentes comportamientos que presentan las micelas formadas por copolímeros dibloque o tribloque dependen del disolvente selectivo, es decir, si el disolvente es selectivo del bloque central o de los terminales. En el caso de copolímeros dibloque, aunque la estabilidad y tamaño de las micelas pueden depender de la masa molar y composición del copolímero y del disolvente, el comportamiento micelar es análogo para ambos tipos de disolvente selectivo. En el caso de los copolímeros tribloque, el comportamiento micelar es similar al de los copolímeros dibloque cuando el disolvente es selectivo de los bloques terminales. Cuando el disolvente es selectivo del bloque central se pueden observar diferentes comportamientos^{56,58,59}: ausencia de micelización, existencia de micelas o estructuras deshilachadas.

En general, el tamaño y número de asociación de las micelas aumentan con la masa molar del copolímero⁶⁰. Estos parámetros estructurales también dependen de la longitud relativa de los bloques del copolímero. El tamaño micelar crece sensiblemente a medida que aumenta la longitud del bloque de copolímero únicamente cuando éste forma la corteza de la micela. Por otra parte, el número de asociación de las micelas depende de la posición del bloque mayor del copolímero en la estructura micelar⁶¹.

Las micelas de copolímero muestran generalmente forma esférica. Sin embargo, existen disoluciones micelares en las que se han detectado micelas con forma de gusano⁶².

Este tipo de micelas presentan una distribución ancha en cuanto a su longitud pero estrecha en cuanto a su grosor.

BIBLIOGRAFIA

1. K. Shinoda, T. Nakagawa, B.I. Tamamushi y T. Isemura "*Colloidal Surfactants*", Academic Press, New York, 1963
2. P. Becker en "*No-ionic Surfactants*", ed. M.J. Schick, Marcel Dekker, New York, 1967
3. K. Meguro, M. Ueno y K. Esumi en "*No-ionic Surfactants. Physical Chemistry*", ed. M.J. Schick, Marcel Dekker, New York, 1987
4. K. Kon-no, A. Kitahara y O.A. El Seoud en "*No-ionic Surfactants. Physical Chemistry*", ed. M.J. Schick, Marcel Dekker, New York, 1987, cap. 4
5. Hall en "*No-ionic Surfactants. Physical Chemistry*", ed. M.J. Schick, Marcel Dekker, New York, 1987, cap. 5.
6. J.W. McBain, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 99(1913)
7. G.S. Hartley "*Aqueous Solutions of the Paraffin-Chain Salt*", Hermann, París, 1936
8. G.S. Hartley, *Kolloid-Z.*, **88**, 33(1939)
9. H.V. Tartar, *J. Colloid Sci.*, **14**, 115(1959)
10. M.J. Schick, S.M. Atlas y F.R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1326(1962)
11. D. Stiger, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1323(1966)
12. D. Attwood, *J. Phys. Chem.*, **72**, 339(1968)
13. P. debye y E.W. Anacker, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 644(1951)
14. H.H. Teo, M.G. Styring, S.G. Yeates, C. Price y C. Booth, *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 416(1986)
15. F.M. Merit, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 759(1954)
16. Y. Gallot, E. Franta, P. Rempp y H. Benoit, *J. Polym. Sci. C*, **4**, 473(1964)
17. A. Dondos, P. Rempp y H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, **62**, 821(1966)
18. A. Dondos, P. Rempp y H. Benoit, *J. Polym. Sci. B*, **4**, 293(1966)
19. Z. Tuzar y P. Krotochvíl, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **6**, 201(1976)
20. I. Katime "Química Física Macromolecular". Servicio Editorial del País Vasco, Bilbao 1994

21. H.-G. Elias en "*Light Scattering from Polymer Solutions*", Editor M.B. Huglin, Academic Press, Londres, 1973, capítulo 9.
22. Z. Tuzar y P. Kratochvíl, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **6**, 201 (1976).
23. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime "*Block Copolymer: Micellization in Solutions*" en "*The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications*", Editor J.C. Salomone, CRC Press, Nueva York 1995
24. H.-G. Elias, *J. Macromol. Sci.- Chem*, **A7**(3), 601(1973)
25. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, *Macromolecules*, **26** (4), 606 (1993)
26. C. Price, E.K.M. Chan, A. Hudd y R.B. Stubbersfield, *Brit. Polym. J.*, **18**, 57 (1986)
27. C. Price, K.D. Kendall, R.B. Stubbersfield y B. Wright, *Polymer Comm.*, **24**, 326 (1983)
28. J. R. Quintana, M. Villacampa, M. Muñoz, A. Andrío e I. Katime, *Macromolecules*, **25**, 3125(1992)
29. C. Price, *Pure and Appl. Chem.*, **55**, 1563 (1983)
30. C. Price, R.B. Stubbersfield, S. El-Kafrawy y D. Kendall, *Brit. Polym. J.*, **21**, 391 (1989)
31. M. Villacampa, J.R. Quintana, R. Salazar e I. Katime, *Macromolecules*, **28**, 1025 (1995)
32. M. Villacampa, E. Díaz de Apodaca, J.R. Quintana e I. Katime, *Macromolecules*, **28**, 4144(1995)
33. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, *Polym. Int.*, **36**, 325 (1995)
34. F. Candau, F. Heatley, C. Price and R.B. Stubbersfield, *Eur. Polym. J.*, **20**, 685 (1984).
35. R.A. Brown, A.J. Masters, C. Price y X.F. Yuan en "*Comprehensive Polymer Science*", Editores C. Booth y C. Price, Pergamon Press, Oxford, 1989, Vol. 1, cap. 6.
36. J. Selb e Y. Gallot, *Makromol. Chem.*, **181**, 2605 (1980)
37. M. Duval y C. Picot, *Polymer*, **28**, 793 (1987)
38. G. Stainsby y A.E. Alexander, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 587 (1958)
39. J.M. Corkill, J.F. Goodman and J.R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 996 (1964)
40. G. Pilcher, M.N. Jones, L. Espada y H.A. Skinner, *J. Chem. Thermodynamics*, **1**, 381(1969)
41. M.N. Jones, G. Pilcher y L. Espada, *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 333 (1970)
42. C. Price, E.K.M. Chan, R.H. Mobbs y R.B. Stubbersfield, *Eur. Polym. J.*, **21**, 355 (1985)

43. C. Price, E.K.M. Chan, G. Pilcher y R.B. Stubbersfield, *Eur. Polym. J.*, **21**, 627 (1985)
44. C. Price, E.K.M. Chan y R.B. Stubbersfield, *Eur. Polym. J.*, **23**, 649 (1987)
45. C. Price, C. Booth, P.A. Canham, T. de V. Naylor y R.B. Stubbersfield, *Brit. Polym. J.*, **16**, 311 (1984)
46. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, *Macromolecules*, **26** (4), 601 (1993)
47. J.R. Quintana, M. Villacampa, R. Salazar e I. Katime, *Trans. Faraday Soc.*, **88** (18), 2739 (1992)
48. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, *Polymer*, **34** (11), 2380 (1993)
49. J.R. Quintana, M.D. Jáñez, M. Villacampa e I. Katime, *Macromolecules*, **28**, 4139 (1995)
50. J.R. Quintana, R. Salazar, M. Villacampa e I. Katime, *Makromol. Chem.*, **194**, 2497 (1993)
51. M. Tian, A. Qin, C. Ramireddy, S.E. Webber, P. Munk, Z. Tuzar y K. Procházka, *Langmuir*, **9**, 1741 (1993).
52. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, *Polym. Inter.*, **36**, 325 (1995).
53. B. Bednar, K. Edwards, M. Almgren, S. Tormod y Z. Tuzar, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **9**, 785 (1988).
54. M. Villacampa, J.R. Quintana, R. Salazar e I. Katime, *Macromolecules*, **28**, 1025 (1995).
55. Z. Tuzar, J. Plestil, C. Konak, D. Hlavatá y A. Sikora, *Makromol. Chem.*, **184**, 2111 (1983).
56. T. Tanaka, T. Kotaka y H. Inagaki, *Polymer J.*, **3**, 338 (1972).
57. H. Utiyama, K. Takenaka, M. Mizumori, M. Fukuda, Y. Tsunashima y M. Kurata, *Macromolecules*, **7**, 515 (1974).
58. J. Plestil, D. Hlavatá, J. Hrouz y Z. Tuzar, *Polymer*, **31**, 2112 (1990).
59. E. Raspaud, D. Lairez, M. Adam y J.P. Carton, *Macromolecules*, **27**, 2956 (1994).
60. L. Oranli, P. Bahadur y G. Riess, *Can. J. Chem.*, **63**, 2691 (1985).
61. J.R. Quintana, M. Villacampa e I. Katime, *Makromol. Chem.*, **194**, 983 (1993).
62. C. Price, E.K.M. Chan, A.L. Hudd y R.B. Stubbersfield, *Polymer Comm.*, **27**, 196 (1986)