

Estudio del comportamiento mecánico de geles físicos termoreversibles obtenidos a partir de copolímeros tribloques de PS-b-poli(etileno/butileno)-PS en un disolvente selectivo del bloque central

E. Hernáez*, I. Inchausti*, J.R. Quintana* e I. Katime*

Resumen Se ha estudiado la influencia del peso molecular del copolímero en la formación de geles físicos termoreversibles de copolímeros tribloque de la forma poliestireno-b-poli(etileno/butileno)-b-poliestireno (SEBS) en n-octano y en sus propiedades mecánicas. Se ha determinado la temperatura de formación de los geles, T_{gel} , concluyendo que éstas aumentan con la concentración y el peso molecular del copolímero. Por otra parte, se han medido las propiedades mecánicas de los geles empleando ensayos de torsión y relajación de tensión, en función de la concentración de copolímero. La dependencia doble logarítmica del módulo G' con la concentración de copolímero para los tres SEBS se ajusta a una línea recta de pendiente 2,22, próxima a la predicha para geles preparados químicamente (2,25). Cuanto más próxima está la temperatura de medida a la de formación del gel los módulos elásticos obtenidos para los tres copolímeros son menores y la relajación es más rápida.

Palabras clave Copolímero tribloque. Disolvente selectivo. Geles termoreversibles. Transición sol-gel. Propiedades mecánicas.

Study of the mechanical behavior of thermoreversible gels of PS-b-poly(ethylene/butylene)-b-PS triblock copolymers in a selective solvent for the middle block of the copolymer

Abstract The thermoreversible gelation of three triblock copolymers polystyrene-b-poly(ethylene/butylene)-b-polystyrene, with different molar mass and a similar chemical composition, in n-octane was studied. The solvent is selective for the middle poly(ethylene/butylene) block of the copolymers. The influence of the molar mass of the three copolymers on the gelation and on the mechanical properties of the gels was analysed. The sol-gel transition temperatures, T_{gel} , have been determined and they increase with the copolymer concentration and the copolymer molar mass. On the other hand, the mechanical properties of the different gels were examined through oscillatory shear and compressive stress relaxation measurements. The concentration dependence of the elastic storage modulus, G' , for the three copolymer studied fit a sole straight line in a double-logarithmic scale and its slope (2.22) is close to that expected for systems in good solvents (2.25). As the temperature is near to the sol-gel transition temperature, the elastic modulus are smaller and the relaxation rates are higher.

Keywords Triblock copolymer. Selective solvent. Thermoreversible gels. Sol-gel transition. Mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

Existen numerosos estudios sobre la influencia del disolvente en el tipo de estructuras o especies formadas por copolímeros di y tribloques (AB y ABA) en presencia de un buen disolvente de los bloques laterales A y precipitante o mal disolvente del blo-

que central B. Sin embargo, durante los últimos años se han dedicado muchos esfuerzos en determinar qué tipo de especies se forman en disoluciones semidiluidas de copolímeros tribloques ABA en disolventes selectivos del bloque central B^[1-3].

Algunos autores^[4] han considerado la existencia de micelas en las que el bloque central se

(*) Grupo de Nuevos Materiales, Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao (España).

encuentra formando lazos y, por lo tanto, los dos bloques laterales forman el núcleo micelar. Sin embargo, la penalización entrópica asociada a la formación de las micelas hace que algunos de estos bloques laterales quede suspendido en la disolución. En este caso, para concentraciones de disolución suficientemente altas los bloques finales pueden entrar a formar parte del núcleo de otra micela o interactuar con otro bloque similar perteneciente a otra micela diferente. Los puentes entre micelas dan lugar a la formación de agregados moleculares y constituyen la base de la gelificación física. Recientemente se ha confirmado este comportamiento^[1,5 y 6]. En nuestro laboratorio se ha realizado una serie de estudios sobre copolímeros tribloques (SEBS) en disolventes selectivos del bloque central del copolímero^[5 y 7-10]. Estos estudios se han centrado en el análisis de las micelas formadas en disoluciones diluidas de n-octano^[8 y 9] así como de los geles físicos encontrados en disoluciones semidiluidas de aceites parafínicos^[5 y 7].

Continuando en esta línea, en esta Comunicación se ha estudiado la influencia del peso molecular de una serie de tres copolímeros tribloques SEBS (SEBS1, SEBS2 y SEBS3) en la gelificación física de los mismos utilizando n-octano como disolvente. En primer lugar, se estudió la transición sol-gel para cada copolímero y posteriormente, se realizaron medidas de torsión y de compresión en el intervalo de concentraciones en el que los geles tienen suficiente consistencia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y preparación de los geles

Los copolímeros tribloque de poliestireno-b-poli(etileno/butileno)-b-poliestireno (SEBS) utilizados son productos comerciales proporcionados por la empresa Shell España, S.A. Son homogéneos

en composición química y sus valores de peso molecular, polidispersidad y contenido en estireno se muestran en la tabla I. El disolvente empleado es n-octano (grado de pureza analítica) de la marca Panreac.

Los geles se prepararon disolviendo el copolímero correspondiente en el disolvente a 120 °C, en tubos perfectamente sellados. Posteriormente se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente para la formación del gel.

2.2. Transición sol-gel

Para la determinación de la temperatura de transición sol-gel (T_{gel}), se utilizó el método de inclinación de tubo o *tilting*^[11]. Este método consiste en determinar a qué temperatura empieza a fluir el gel por la pared del tubo.

2.3. Medidas de torsión

Se realizaron en un analizador dinamomecánico de la marca Polymer Laboratories. Se utilizó el método de torsión y se usó un dispositivo consistente en una copa para colocar la muestra y un plato que realiza la cizalla, de diámetros 44 y 38 mm., respectivamente. Se midieron los módulos de almacenamiento, G' , y de pérdida, G'' , a diferentes frecuencias de oscilación (entre 0,1 y 20 Hz) a temperatura constante.

2.4. Medidas de compresión

Se realizaron en un analizador dinamomecánico de la marca Perkin Elmer, modelo DMA7. La geometría utilizada consistió en una copa y un plato de 18 y 10 mm. de diámetro, respectivamente. En estos ensayos se midió la relajación de la tensión de la muestra en función del tiempo para una deformación y temperatura constantes, en cada caso.

Tabla I. Características de los copolímeros de bloque: peso molecular del copolímero, M_w , de los bloques de poliestireno, $M_{w,PS}$, y del bloque de poliolefina, $M_{w,PEB}$, porcentaje de poliestireno e índice de polidispersidad, I .

Table I. Characteristics of the block copolymer samples: mass average molar mass of the copolymer, M_w , of the polystyrene blocks, $M_{w,PS}$, and of the poly(ethylene/butylene) block, $M_{w,PEB}$, polystyrene weight percentage and polydispersity index, I .

Nombre abreviado	Nombre comercial	Mw (g.mol ⁻¹)	I	$M_{w,PS}$ g.mol ⁻¹	$M_{w,olefina}$ g.mol ⁻¹	%PS en peso
SEBS1	KratonG 1652	60.700	1,09	2 × 9.100	42.500	30
SEBS2	KratonG 1650	87.300	1,11	2 × 14.000	59.400	32
SEBS3	KratonG 1651	260.000	1,18	2 × 39.000	182.000	30

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Temperatura de gelificación

Se determinaron las temperaturas de gelificación, T_{gel} , para los tres copolímeros en n-octano a diferentes concentraciones. En la figura 1 se puede observar una variación lineal de la temperatura de gelificación con la concentración para los tres sistemas dentro del intervalo de concentraciones estudiado. Cuanto mayor es la concentración del gel mayor es su resistencia térmica. Por otra parte, la dependencia de la T_{gel} con la concentración se hace mayor al aumentar el peso molecular del copolímero.

Por otra parte teniendo en cuenta que los tres copolímeros SEBS estudiados tienen una composición química muy similar y que el n-octano es un disolvente selectivo de los bloques de poli(etileno/butileno), se puede concluir que los bloques de poliestireno son los responsables de las uniones en el gel. Por lo tanto, la longitud de estos bloques es la que determina la estabilidad del gel.

3.2. Ensayos de torsión

Se realizaron experimentos de torsión de geles de los tres copolímeros SEBS en n-octano, a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, a la cual se aseguró la completa formación del gel. Los ensayos se realizaron para geles de varias concentraciones, dependiendo del copolímero,

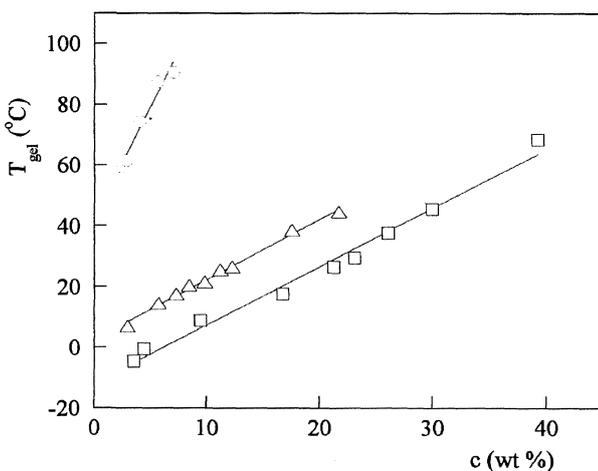


Figura 1. Temperatura de gelificación en función de la concentración de copolímero para geles de SEBS1 (□), SEBS2 (△) y SEBS3 (○).

Figure 1. Gelation temperature as a function of the copolymer concentration for SEBS1 (□), SEBS2 (△) and SEBS3 gels (○).

y cada concentración a varias frecuencias (0,1, 0,3, 1,5 y 10 Hz).

A partir de dichas medidas se observó que los valores del módulo elástico, G' , no varían con la frecuencia en el intervalo de frecuencias estudiado. Este comportamiento es característico de geles físicos termoreversibles^[12] y se observó para los tres copolímeros en todas sus concentraciones. Por otra parte, dicho módulo aumenta con la concentración. Esto parece lógico, ya que un aumento de concentración supone un aumento del número de uniones en el gel. Representando conjuntamente los valores de G' para los tres sistemas a la frecuencia de 1 Hz (Fig. 2) se observa que se ajustan a una línea recta de pendiente 2,22, es decir, G' y la concentración siguen una ley de la forma

$$G' \approx c^{2,22}$$

3.3. Ensayos de relajación de tensión

Una forma de establecer el tiempo de vida de las uniones en gel físico, es someterle a una deformación constante, λ , y medir la tensión que tiene que ejercer dicho gel para mantener constante λ , en función del tiempo. A los geles de SEBS2 y SEBS3 en n-octano se les ha aplicado una deformación del 30% pero a los sistemas de SEBS1/n-octano sólo ha sido posible una del 10%. Los intervalos de concentraciones (en % en peso de copolímero) de los distintos copolímeros son: 3,2-6,8 % para el

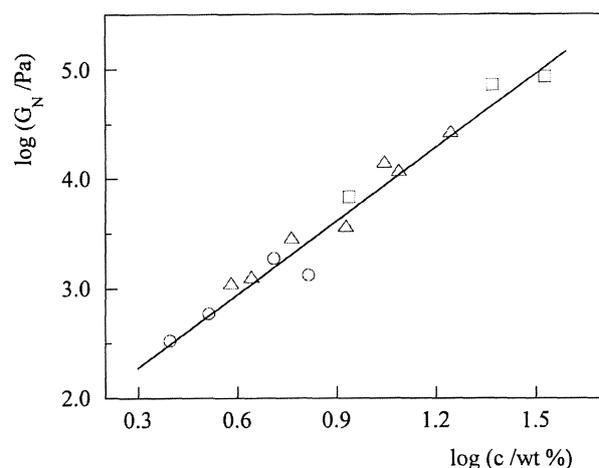


Figura 2. Módulo de almacenamiento, G' , frente a la concentración, en escala logarítmica, para geles de los tres copolímeros SEBS1 (□), SEBS2 (△) y SEBS3 (○) a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figure 2. Dynamic storage modulus, G' , versus concentration on a logarithmic scale for SEBS1 (□), SEBS2 (△) and SEBS3 gels (○) at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

SEBS3, 8,5-17,5 % para el SEBS2 y 9,0-26,0 % para el SEBS1.

La representación doble logarítmica de la tensión (en kPa) en función del tiempo (en segundos) para todos los geles, da lugar a unas curvas en las que, en el intervalo de tiempo entre 360 y 2500 s, los puntos se ajustan en todos los casos a una línea recta, cuya pendiente es la velocidad de relajación de tensión ($m = -d \log \sigma / d \log t$). Teniendo en cuenta los valores de m obtenidos para los tres copolímeros, se puede decir que la velocidad de relajación es, prácticamente, independiente de la concentración del gel medido, en el intervalo de concentraciones estudiado. Así, estos valores son,

SEBS1	$m = 0,27 \pm 0,07$
SEBS2	$m = 0,21 \pm 0,04$
SEBS3	$m = 0,04 \pm 0,02$

Según Guenet^[11] los resultados presentados por los geles de los copolímeros SEBS1 y SEBS2 corresponden a geles con uniones físicas cuya velocidad de relajación está por encima de $m \sim 0,1$, mientras que los geles de SEBS3 presentan valores de m típicos de geles con uniones químicas, que presentarían valores absolutos de m del orden de 0,01.

4. CONCLUSIONES

Los copolímeros tribloques de la forma poliestireno-b-poli(etileno/butileno)-b-poliestireno forman geles físicos termoreversibles en disoluciones semidiluidas de n-octano. Este disolvente es selectivo para el bloque central del copolímero. La resistencia térmica de los geles es menor cuanto menor es el peso molecular del copolímero. La responsabilidad de este hecho recae sobre los bloques de poliestireno, ya que éstos son los únicos responsables de las uniones presentes en el gel y, por lo tanto, su longitud es la que determina la gelificación y la estabilidad del gel formado en dicho disolvente.

Para los tres copolímeros se observó que un aumento en la concentración del gel da lugar a un aumento en el módulo de almacenamiento, G' , provocado por un aumento en el número de uniones en la red tridimensional. La dependencia de G' con la concentración para los tres copolímeros es de la forma $G' \approx c^{2,22}$. Este exponente es similar

al predicho por la teoría fractal para geles flexibles preparados químicamente (2,25).

De los ensayos de relajación de tensión se puede concluir que para los tres sistemas SEBS/n-octano la velocidad de relajación es, prácticamente, independiente de la concentración del gel, en el intervalo de concentraciones estudiado en cada caso. Sin embargo, para el copolímero de mayor peso molecular (SEBS3) se han obtenido valores de m comparables con los obtenidos para geles con uniones químicas. Dichos valores son bajos, lo que supone tiempos de vida largos para las uniones dentro la red. Sin embargo, los geles de SEBS1 y SEBS2 presentan velocidades de relajación más altas y comparables con las de otros geles físicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CICYT, al CYTED, al Gobierno Vasco y al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad del País Vasco, por su apoyo financiero.

REFERENCIAS

- [1] M. NGUYEN-MISRA, W.L. MATTICE, *Macromolecules* 28 (1995) 1444-1457.
- [2] T. SATO, H. WATANABE, K. OSAKI, *Macromolecules* 29 (1996) 6231.
- [3] E. RASPAUD, D. LAIREZ, M. ADAM, J.P. CARTON *Macromolecules* 29, (1996) 1296.
- [4] Z. TUZAR, C. KONÁK, P. STEPÁNEK, J. PLESTIL, P. KRATOCHVÍL, K. PROCHÁZKA, *Polymer* 31 (1990) 2118.
- [5] J.R. QUINTANA, E. DÍAZ, I. KATIME, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 3017-3026.
- [6] N. MISCHENKO, K. REYNDERS, K. MORTENSEN, R. SCHERRENBERG, F. FONTAINE, R. GRAULUS, H. REYNAERS, *Macromolecules* 27 (1994) 2345-2347.
- [7] J.R. QUINTANA, E. DÍAZ, I. KATIME, *Macromolecules* 30 (1997) 3507.
- [8] J.R. QUINTANA, M.D. JÁÑEZ, I. KATIME, *Langmuir* 13 (1998) 2640.
- [9] J.R. QUINTANA, M.D. JÁÑEZ, I. KATIME, *Polymer* 39 (1998) 2111.
- [10] J.R. QUINTANA, M. VILLACAMPA, R. SALAZAR, I. KATIME, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 2739.
- [11] J.M. GUENET, *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers*, Academic Press, London, 1992.
- [12] S.R. RAGHAVAN, S.A. KHAN, *J. Rheol.* 39 (1995) 1311.