

Estudio De Viscosidad, Difusion Y Efecto Kerr En Organogeles

E. O. Acosta, S. D. Romano, E. Murmis, M. Bisceglia,
L. Baikauskas, B. Ginzberg, P. Foriase y D. H. Kurlat.

Departamento de Física - Facultad de Ingeniería - Universidad de Buenos Aires. - Paseo Colón 850
(1063) Buenos Aires

Resumen

Se ha estudiado el efecto Kerr, la viscosidad y la autodifusión en organogeles formados a base de microemulsiones. Para concentraciones bajas de gelatina el valor de la constante Kerr es similar al de una microemulsión ternaria. Cuando la concentración del biopolímero es cercana a la transición sol-gel correspondiente, la constante de Kerr crece abruptamente. En cambio los tiempos de relajación son comparativamente mucho mayores que los de las microemulsiones. Se calculó la longitud de las estructuras solubilizadas suponiendo una aproximación tipo "cilindros rígidos". Se estudió el comportamiento de los tiempos de relajación, utilizando el análisis propuesto por Daoud y Klafater. La viscosidad muestra cambios mucho más marcados que los coeficientes de autodifusión al acercarnos a la transición sol-gel.

Introduccion

El interés en organogeles formados con gelatina radica en el hecho de que es posible solubilizar este biopolímero en la microemulsión¹. Por otra parte, explicar sus diferentes propiedades físicas y químicas es una cuestión abierta. El efecto Kerr ha demostrado ser una herramienta útil en el estudio de fluidos complejos y el objeto de este trabajo es el estudio de la evolución de la constante Kerr y de los tiempos de relajación de organogeles en función de la concentración de gelatina.

Parte experimental

El dispositivo experimental utilizado para medir el efecto Kerr ya ha sido descrito en trabajos anteriores². En este caso particular señalaremos que se debe tener en cuenta la actividad óptica debida a la estructura helicoidal de las moléculas de gelatina. En consecuencia, para cada medida hemos descontado el ángulo para el cual se observó una señal sin campo aplicado. Por otra parte se determinó el espectro de absorción a fin de prevenir una posible fuente de error debida al dicroísmo. Dado que el único

pico significativo se encuentra en la región del ultravioleta (~280 nm) este efecto no debe ser tenido en cuenta.

Los organogeles investigados estaban formados por AOT (Sigma), agua, isooctano (Fluka) y gelatina (Fluka). Hemos usado siempre el mismo lote de gelatina y no se ha hecho ninguna purificación adicional del surfactante. Se introdujo gelatina en forma de polvo a la solución micelar. Dicha solución fue colocada en un baño termostático a 50°C y agitada entre 10 y 15 minutos aproximadamente. Mediante este tratamiento, las muestras se volvieron homogéneas y traslúcidas. Luego fueron enfriadas hasta temperatura ambiente, bajo agitación continua. Finalmente se volvieron ópticamente transparentes y fueron dejadas estabilizar durante varios días a temperatura ambiente. Se prepararon tres sistemas "básicos" de microemulsiones cambiando la relación de concentraciones agua/surfactante (W_o) y la molaridad (M). Los tres sistemas estaban caracterizados por tener los valores

$W_0 = 35$, $M = 0.25$; $W_0 = 45$, $M = 0.15$ y $W_0 = 30$, $M = 0.15$ respectivamente. El rango de concentración de gelatina variaba entre 0.1 % y la zona de formación del gel, la cual a su vez depende de los valores de W_0 y M .

Debemos indicar que el análisis de las curvas de decaimiento sin campo eléctrico aplicado indica polidispersión porque no es posible ajustarlas mediante una monoexponencial. Por lo tanto, hemos calculado el tiempo de relajación promedio definido como:

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} \frac{\Delta n(t) dt}{\Delta n_0}$$

donde $\Delta n(t)$ es la curva de decaimiento y Δn_0 la birrefringencia al estado estacionario. Del análisis de nuestras medidas se deduce que no existen en estos sistemas momentos dipolares permanentes. Los valores de viscosidad fueron obtenidos con un viscosímetro Brookfield (modelo DVII+). A fin de tener valores de viscosidad para velocidades de rotación nulas, se complementaron las medidas anteriores con un viscosímetro de "esfera rodante". Los resultados experimentales se muestran en las Figs. 1, 2 y 3.

Constante Kerr
(10^{-10} m/V^2)

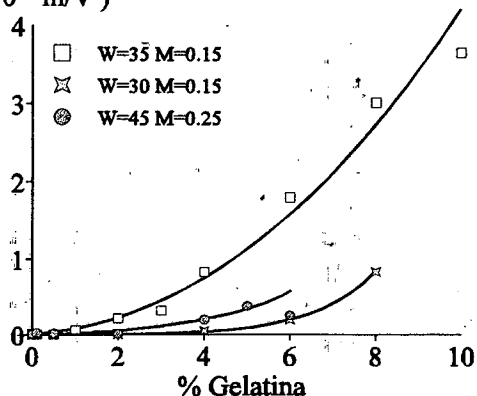


Figura 1 - Constantes de Kerr en función de la concentración de gelatina.

Tiempo medio de Relajación (μseg)

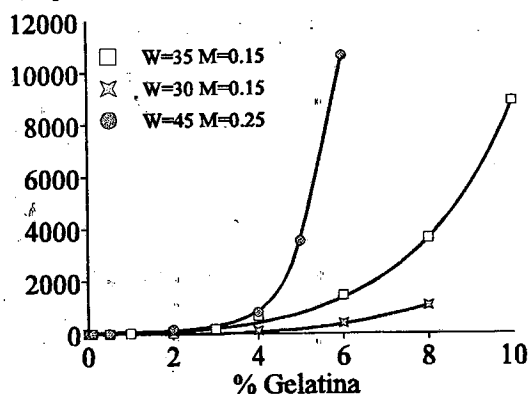


Figura 2 - Tiempos de relajación en función de la concentración de gelatina.

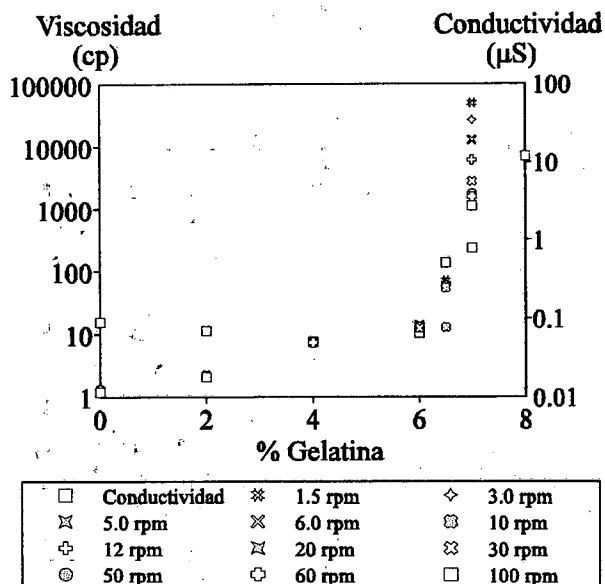


Figura 3 - Viscosidad en función de la concentración de gelatina

Los coeficientes de autodifusión fueron determinados mediante dos "métodos diferentes": "reservorio capilar" y medio "semiinfinito". Su variación en función de la concentración de gelatina es mucho menos marcada que la de la viscosidad.

Discusión

Admitiremos como válido el modelo propuesto por Quillet y Eicke³.

TABLA 1

[C_G = Concentración de gelatina (%)]

(a) W₀ = 35; M = 0.25

C _G	a (Å)
0.1	222
0.5	276
2.0	2437
4.0	3267
6.0	4495
8.0	6205
10.0	6965

(b) W₀ = 45; M = 0.15

C _G	a (Å)
0.1	380
0.5	515
2.0	1400
4.0	2550
5.0	3050
6.0	3450

(c) W₀ = 30; M = 0.15

C _G	a (Å)
0.1	307
0.5	326
2.0	1118
4.0	1212
6.0	2033
8.0	13850

Estos autores suponen que la gelatina se encuentra parcialmente dentro de las gotas y parcialmente en cilindros que no están cubiertos por surfactante y que unen entre sí a las gotas.

Como primera aproximación hemos reemplazado la estructura descrita anteriormente por cilindros rígidos, inmersos en el hidrocarburo.

En este caso los tiempos de relajación pueden ser relacionados con las dimensiones del cilindro mediante la expresión:

$$\bar{\tau} \sim \tau = \frac{3k_B T}{8\pi\nu a^3}$$

$$\left[\ln 2a/b - 1.57 + 7 \left(\frac{1}{\ln 2a/b} - 0.28 \right)^2 \right] \quad [1]$$

((2a / b) > 20); a es la semilongitud del cilindro, b el radio, y ν la viscosidad del solvente. Dado que el valor de b es conocido por medidas de SANS⁴ se puede conocer los valores de a hallando la solución numérica de la ecuación [1]. Los valores de a están presentados en la Tabla 1. Por otra parte, Daoud y Klaffer⁵ han analizado la birrefringencia eléctrica transitoria en polímeros usando la aproximación conocida como "stretched exponential". Este modelo supone que la relajación del sistema es una superposición promediada de muchos procesos independientes. La función relajación H(t) es:

$$H(t) = \int \exp(-t/\tau(R)) S(R) G(R) dR$$

donde R = R(N) es la distancia de extremo a extremo, N el número de monómeros, τ el tiempo característico de relajación de la cadena caracterizada por un cierto valor de R, S(R) una función señal y G(R) la probabilidad de encontrar dos extremos a una distancia R. En el caso de un sistema polidisperso H(t) varía como:

$$H(t) \sim \exp(-t/N_z^{\alpha/2})^{\alpha}$$

donde N_z es el peso molecular medio (en z). Esta relación es válida para tiempos de relajación grandes. El valor de α depende de las hipótesis físicas empleadas. Dado que en nuestro caso $\alpha \sim 0.45$ lo que correspondería al caso de un modelo lineal. Por lo tanto, la descripción del sistema cerca de la transición sol-gel como una red interconectada esta sujeta a discusión.

REFERENCIAS

- 1- G.Haering and P.L.Luisi, Phys.Chem., (1986), 90, 22, 5892.
- 2- M.Bisceglia, E.O.Acosta, B.Ginzberg y D.H.Kurlat, Anales AFA, (1991), Vol.3, p.385.
- 3- C.Quellet and H.F.Eicke, Chimia (1986), 40, 233.
- 4- C.Petit, Th.Zemb and M.P.Pileni, Langmuir (1991), 7, 223.
- 5- M.Daoud and J.Klafter, J.Phys.A, Math.Gen,(1990), 23, L 981.