

EFFECTO KERR EN MICROEMULSIONES W/O DE 3 COMPONENTES

E. O. Acosta, M. Bisceglia, D. Kurlat, B. Ginzberg

Laboratorio de Electroóptica Departamento de Física. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires, Paseo Colon 850. Capital Federal, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

El estudio del efecto Kerr permite obtener información de la estructura de las microemulsiones. Hemos determinado la constante de Rigidez (κ) para las microemulsiones W/O formadas por Dodecano-AOT-Agua usando la teoría de gotas deformables. Los valores obtenidos están dentro del orden de magnitud predicho por De Gennes³ para los sistemas muy diluidos.

I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades de las microemulsiones han sido estudiadas mediante diferentes técnicas experimentales. Entre ellas el efecto Kerr es particularmente útil pues puede dar información sobre la elasticidad y los tiempos de relajación de las nanogotas¹.

El concepto de módulo de rigidez (κ) aplicado a microemulsiones fue introducido originalmente por Hellfrich² y posteriormente por De Gennes³, a fin de obtener un valor correcto de la energía de curvatura. Estos autores estiman que para microemulsiones $0.5 < \kappa < 1$. Es importante poder conocer este parámetro a fin de predecir las propiedades de estos sistemas.

Por otra parte, existen pocas investigaciones sistemáticas de este efecto en las proximidades de puntos críticos y de transiciones de fases.

II. PARTE EXPERIMENTAL

El equipo de efecto Kerr utilizado por nosotros ha sido descrito en trabajos anteriores⁴⁻⁵. Se define a la constante Kerr (B) a partir de la conocida fórmula:

$$B = \frac{\Delta n}{\lambda E^2} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz incidente, E es el campo aplicado, $\Delta n = \eta_{\parallel} - \eta_{\perp}$ es la diferencia entre los índices de refracción en las direcciones paralela y perpendicular al campo⁶.

El diagrama de equilibrio del sistema ternario compuesto por AOT (Fluka), agua bidestilada y dodecano (Fluka) ha estudiado en nuestro laboratorio. El diagrama de fases de dicho sistema se muestra en la Fig. 1. Es necesario señalar que la región de interés investigada es de fase única (a 25°C y

presión atmosférica). Por el momento no podemos afirmar si nos encontramos en una zona de transición crítica para la concentración señalada en el diagrama.

Las mediciones de efecto Kerr se efectuaron en muestras cuya composición variaba siguiendo las líneas 1, 2, 3, 4.

A lo largo de los caminos 1 y 4 se mantiene constante la relación hidrocarburo/surfactante (O/S). De esta manera variamos el tamaño de la gota y la cantidad de gotas por unidad de volumen. Al seguir los caminos 2 y 3 nos movemos a lo largo de una línea de dilución. Por consiguiente mantenemos constante el tamaño de gota y variamos la concentración de las mismas. Para ello se mantiene constante la relación agua/surfactante (W/S).

Es un hecho bien establecido y repetidamente confirmado que el radio del carozo de agua es sólo una función de Wo^7 .

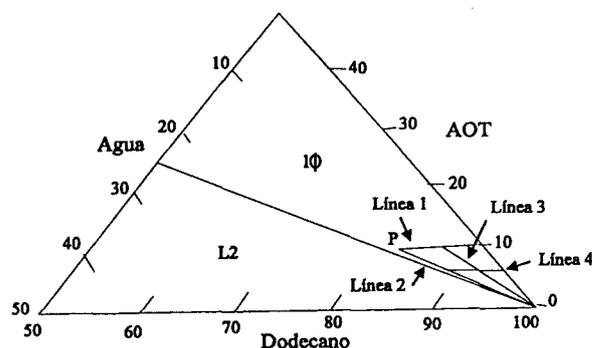


Fig. 1: Diagrama de equilibrio del sistema agua-AOT-Dodecano para la zona rica en hidrocarburo para 25°C. En la zona 1φ el sistema es de una sola fase; en L2 la microemulsión está en equilibrio con un precipitado. En el punto P el sistema está formado por dos fases en equilibrio. Las líneas 1,2,3, y 4 son las utilizadas para las determinaciones experimentales.

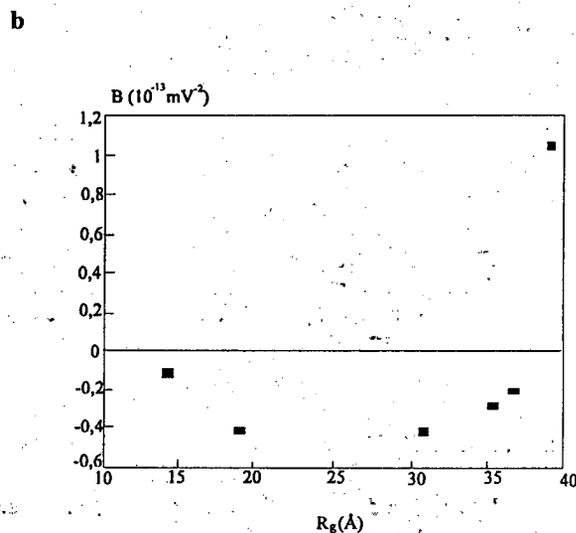
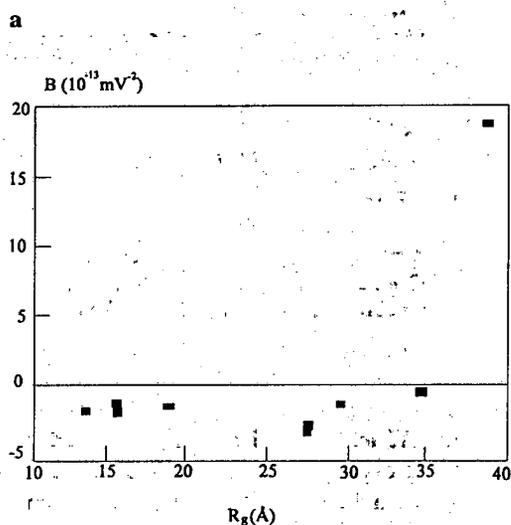


Fig. 2: Constante de Kerr en función del radio de la gota. a) Línea 1: $[S] = 0.17 \text{ mol/dm}^3$. b) Línea 4: $[S] = 0.10 \text{ mol/dm}^3$.

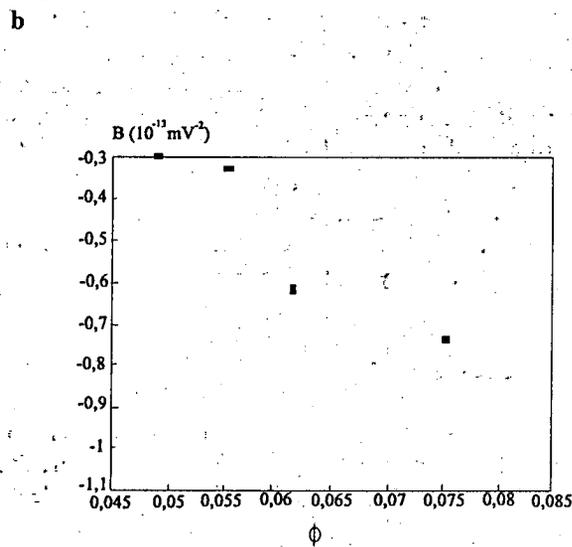
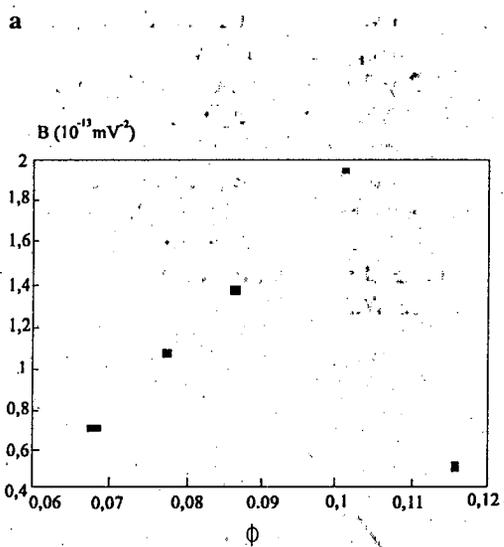


Fig. 3: Constante de Kerr en función de la fracción en volumen de agua dispersa. a) Línea 2: $W_o = 22.8$. b) Línea 3: $W_o = 10.0$.

$$W_o = \frac{n^\circ \text{ moles de agua}}{n^\circ \text{ moles de surfactante}} \quad (2)$$

Se puede calcular R_g usando la relación:

$$R_g \text{ [nm]} = 0.0898 \frac{W_o}{f_{\text{aot}}(W_o)} \quad (3)$$

con

$$f_{\text{aot}}(W_o) \text{ [nm}^2] = 0.596 - 0.468 \exp(-0.401 \sqrt{W_o}) \quad (4)$$

donde $f_{\text{aot}}(W_o)$ es el área en el sentido transversal que ocupa la molécula de surfactante en la interfase agua/hidrocarburo.

III. RESULTADOS

Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 2 y 3. En las Figs. 2a y 2b se ve que variando el radio de gota, la constante Kerr cambia de signo para un valor R_o ($R_o \approx 37.6 \text{ \AA}$), prácticamente igual

en ambos casos. A partir de este valor B se vuelve positiva.

En las Figs. 3a y 3b no se observan cambios de signo. La variación de B en función de la fracción en volumen de las nanogotas (ϕ) es aproximadamente lineal.

Es de hacer notar que no se ha observado una divergencia en la constante Kerr al aproximarnos a la transición de fase.

En la Fig. 4, se muestra un ejemplo de la dependencia del tiempo de relajación (τ) en función de ϕ . Debemos señalar que la birrefringencia positiva es mucho mas lenta que la negativa, siendo esta última demasiado rápida para que nuestro equipo sea capaz de medirla con la suficiente precisión ($\tau_+ > 40\mu\text{seg}$, $\tau_- < 10\mu\text{seg}$).

IV. DISCUSIÓN

Los datos de SANS permiten afirmar que para el rango de concentraciones utilizado, la forma de las gotitas es esférica. Además, es válido considerar que la polidispersión es pequeña. En principio, si se está lo suficientemente lejos de una zona de transición, las causas de la aparición de la birrefringencia inducida pueden ser atribuidas a la deformación de las microestructuras por el campo aplicado, a la existencia de estructuras anisotrópicas anteriores a la aplicación de dicho campo o a la presencia de un dipolo permanente (μ). Ahora bien, dado que la anisotropía previa y la existencia de μ pueden ser descartadas, tomaremos únicamente en cuenta la deformación inducida.

Van der Linden⁷ desarrolla un modelo para explicar el efecto Kerr en microemulsiones teniendo en cuenta la deformación de las gotas dispersas en un sistema diluido. La energía de deformación de una gota puede considerarse como la suma de dos contribuciones: la energía eléctrica y la de flexión de la superficie. Al aplicar el campo la gota se va a deformar hasta alcanzar un mínimo en la energía. De esta manera se puede obtener la excentricidad de las microestructuras como:

$$e^2 \cong \frac{9\epsilon_0 E_0^2}{16\kappa\kappa_b T} (R_g^3 + 2R_g^2 D_\epsilon) \quad (5)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica para bajas frecuencias del hidrocarburo, E_0 es el campo aplicado,

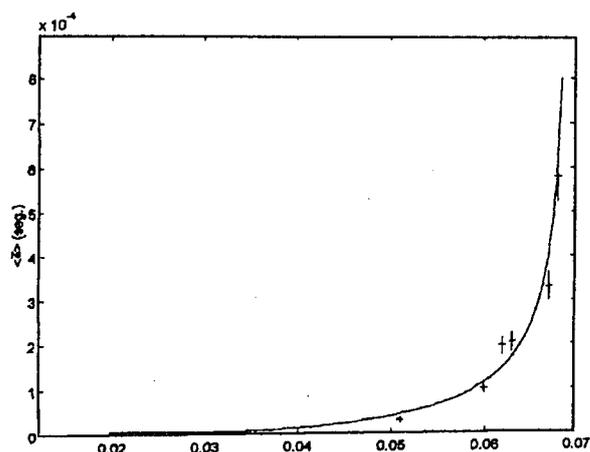


Fig. 4: Tiempos medios de relajación en función de la fracción en volumen de agua dispersada (ϕ) para la línea 1: $[S]=0.17 \text{ mol/dm}^3$.

K_b la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y D_ϵ es la longitud de la parte polar del AOT.

Por otro lado, la birrefringencia puede ser deducida usando la relación de Lorentz-Lorentz:

$$\frac{n_i^2 - n_0^2}{n_i^2 + n_0^2} = \frac{1}{2n_0^2} \alpha_{\text{opt},i} \rho \quad (6)$$

donde el subíndice i es \parallel o \perp , n_0 es el índice de refracción del hidrocarburo, $\alpha_{\text{opt},i}$ la polarizabilidad óptica en la dirección i y ρ es la densidad de gotas.

Usando la ecuación (1) se puede obtener una expresión de la constante de Kerr:

$$B = \frac{2\pi e^2}{15n_0^3 E_0^2 \lambda} \left[\frac{3n_0^2}{n_w^2 + 2n_0^2} \right]^2 \rho \left[R_g^3 (n_w^2 - n_0^2)^2 + \frac{2R_g^2 D n_0^2}{n_w^2 + 2n_0^2} \left[n_w^4 (n_0^{-2} - n_\beta^{-2}) (n_w^2 - 7n_0^2) + 2(n_\gamma^2 - n_0^2) (4n_w^2 - n_0^2) \right] \right] \quad (7)$$

donde n_w, n_β y n_γ son los índices de refracción del

(a)

R_g Å	ϕ	B 10^{-13} mV^{-2}	κ
13,6	0,0819	-2,02	0,020
15,6	0,0852	-1,40	0,038
15,7	0,0854	-2,05	0,026
18,9	0,0913	-1,46	0,054
27,5	0,1069	-2,80	0,044
27,4	0,1066	-3,26	0,037
29,5	0,1107	-1,30	0,092
34,6	0,1195	-0,34	0,202
38,7	0,1271	19	0,002

(b)

R_g Å	ϕ	B 10^{-13} mV^{-2}	κ
14,1	0,0484	-0,11	0,228
18,8	0,0534	-0,42	0,108
30,9	0,0670	-0,42	0,159
35,4	0,0720	-0,28	0,113
36,8	0,0736	-0,20	0,059
38,9	0,0774	1,07	0,026

Tabla 1. a) Resultados obtenidos para la Línea 1 ($[S] = 0.17 \text{ mol/dm}^3$). b) Línea 4 ($[S] = 0.10 \text{ mol/dm}^3$).

(a)

ϕ	B 10^{-13} mV^{-2}	κ
0,1161	0,50	0,085
0,1011	1,92	0,019
0,0859	1,36	0,023
0,0774	1,07	0,026
0,0679	0,70	0,035

(b)

ϕ	B 10^{-13} mV^{-2}	κ
0,0837	-1,10	0,067
0,0751	-0,74	0,090
0,0615	-0,62	0,880
0,0553	-0,33	0,148
0,0488	-0,30	0,144

Tabla 2. Resultados obtenidos para a) Línea 2 ($Wo = 22.8$); b) Línea 3 ($Wo = 10.1$).

agua y la capa de AOT en la dirección paralela y normal a la superficie. D es la longitud del surfactante ($D \approx 1.5 \text{ nm}$).

Debe tenerse en cuenta que los valores positivos de la birrefringencia provienen de la parte acusada de la microgota, mientras que la película de surfactante da una contribución negativa producto de una anisotropía óptica en las direcciones normal y paralela a la superficie. Como se puede inferir, la teoría de van der Linden explica cualitativamente los resultados experimentales. Cuando la gota es pequeña la relación área/volumen ($\propto R^{-1}$) es grande y por lo tanto la contribución negativa es preponderante. Cuando el tamaño de gota aumenta, comienza a influir la parte volumétrica y por lo tanto B es positiva. A lo largo de las líneas 1 y 4, las gotitas son idénticas en tamaño, pero difieren en su concentración. Si no hubiera interacción entre gotas, cabría esperar que los valores de B, y por consiguiente los de las respectivas constantes de rigidez, fueran semejantes. Se ve de la figura correspondiente que esto no se cumple.

En la Tabla 1 se indican los valores de κ para ambas líneas. En el caso del camino 4 se ve que

entre, $14 \text{ Å} < R_g < 35 \text{ Å}$ los ordenes de magnitud concuerdan con los predichos por De Gennes. Para radios mayores κ es muy pequeña y se puede suponer que la teoría no es aplicable debido a la interacción. Para el camino 3, los radios son muy pequeños y la birrefringencia es negativa como prevee la teoría. Sin embargo debe recordarse que sólo el lícito calcular κ para valores de dilución muy grandes. Ello es corroborado por los valores presentados en la Tabla 2.

En el caso del camino 1 la concentración de nanogotas es grande y además nos acercamos a una transición de fase. Sumado al efecto del campo debe tenerse en cuenta las fluctuaciones de densidad. Por consiguiente, la teoría es inaplicable en este caso. Para la línea 2 hay evidencias, por experiencias de difusión de la luz, de interacciones atractivas entre gotas. A pesar de este hecho, no se cumple una ley del tipo $B = f(\phi^2)$ como lo prevee Cazabat⁸.

Podemos concluir estimando que para concentraciones lo suficientemente diluidas la hipótesis de van der Linden es cualitativamente correcta para el efecto Kerr estático. Además, de haber formación de dímeros como consecuencia de la interacción

atractiva, ello no se ve reflejado necesariamente en leyes del tipo $B \propto \phi^2$.

REFERENCIAS

1. E. v.d. Linden, S. Geiger and D. Bedeaux. *Physica A* **156**, 130 (1989).
2. W. Helfrich, *Phys. Lett.*, **46A**, 409 (1973).
3. P. G. de Gennes and C. Taupin. *J. Phys. Chem.* **86**, 2294 (1982).
4. M. Bisceglia, E. Acosta, B. Ginzberg y D. Kurlat. *An. AFA* **3**, 386 (1991).
5. M. Bisceglia, J. P. Cheret, D. Kurlat y B. Ginzberg. *An. AFA* **1**, 305 (1989).
6. E. Frederic and C. Houssier. *Electric Dichroism and Electric Birefringence*. Oxford (1973).
7. Van der Linden. Tesis. Leiden (1990).
8. A. M. Cazabat en *Colloides et Interfaces*. Les editions de Physique (1983).